

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Звягин Андрей Ильич

**НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АССОЦИАТОВ
КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ
И МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ**

Специальность

01.04.05 – оптика

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,

профессор ОВЧИННИКОВ О.В.

Воронеж-2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1 Механизмы оптических нелинейностей, используемых для ограничения мощности в молекулах красителей и наноструктурах.....	13
1.2 Нелинейно-оптические свойства некоторых красителей и квантовых точек	24
1.2.1 Нелинейно-оптические свойства растворов красителей.....	24
1.2.2 Нелинейно-оптические свойства полупроводниковых коллоидных квантовых точек	30
1.2.3 Нелинейно-оптические свойства гибридных наноструктур	38
ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДИК И ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ	44
2.1 Метод Z-сканирования для исследования нелинейно-оптического отклика в выбранных объектах	44
2.2 Описание экспериментальной установки метода Z-сканирования	56
2.3 Методики синтеза коллоидных квантовых точек Ag_2S , CdS , $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$..	59
2.4 Структурные свойства коллоидных квантовых точек Ag_2S , CdS , $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$	62
2.5 Методика приготовления гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек и молекул красителей	67
2.6 Методика и аппаратура абсорбционных и люминесцентных исследований	69
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ, ЯВЛЯЮЩИХСЯ КОМПОНЕНТАМИ ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТОВ.....	71
3.1 Нелинейно-оптические свойства Эритрозина в поле наносекундных импульсов	71

3.2 Нелинейно-оптический отклик растворов тиазиновых красителей в поле наносекундных импульсов	75
ГЛАВА 4 НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ И МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ.....	89
4.1 Нелинейное поглощение и нелинейная рефракция лазерных импульсов в ансамблях коллоидных квантовых точек Ag_2S , CdS и $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$	89
ГЛАВА 5 НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТОВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ И МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ	105
5.1 Нелинейно-оптические свойства ассоциатов квантовых точек Ag_2S/Gel с молекулами Эритрозина	105
5.2 Нелинейная рефракция в ассоциатах квантовых точек Ag_2S с молекулами Тионина и Метиленового Голубого	110
5.3 Насыщение поглощения органического красителя Азура А и Метиленового голубого в присутствии квантовых точек CdS и $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ в поле наносекундных импульсов	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	129

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

КТ – квантовая точка

SA – насыщение поглощения

RSA – обратное насыщение поглощения

TPA – двухфотонное поглощение

TH – тиазиновый краситель тионин

AZA – тиазиновый краситель азур А

MB – тиазиновый краситель метиленовый голубой

Ery – ксантеновый краситель эритрозин

TGA – тиогликолевая кислота (thioglycolic acid)

Gel – инертная фотографическая желатина

HOMO – высшая занятая электронами молекулярная орбиталь (highest occupied molecular orbital)

LUMO – низшая вакантная молекулярная орбиталь (lowest unoccupied molecular orbital)

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы растет интерес к оптическим свойствам гибридных ассоциатов, построенных на основе органо - неорганических наноструктур, одним из компонентов которых выступают полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) [1-15]. Сопряжение полупроводниковых КТ с органическими молекулами красителей открывает перспективы для создания материалов с новыми “гибридными” свойствами, обусловленными взаимодействием компонентов и не характерными для каждого из них в отдельности [8-16]. Такие новые “гибридные” свойства найдены и подробно исследованы в спектрах и кинетике затухания люминесценции красителей и КТ, что важно для развития люминесцентной сенсорики [17-29]. Они связаны преимущественно с процессами резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения и/или инжекции носителей заряда.

Гибридная ассоциация КТ и молекул красителей может существенно сказываться на формировании новых, не характерных для компонентов нелинейно-оптических свойств. Возникающие при этом оптические нелинейности носят преимущественно “накопительный” характер. Например, фотостимулированный перенос заряда от молекул красителя в полупроводниковые КТ должен влиять на уровень нелинейной рефракции последних.

К началу выполнения данной работы в литературе отсутствовали систематические исследования, посвященные поиску условий проявления новых нелинейно-оптических свойств КТ и органических красителей при их гибридной ассоциации. Были известны лишь отдельные работы, посвященные поиску гибридных нелинейно-оптических свойств в ассоциатах красителей с наночастицами серебра и золота [30-33]. Для ассоциатов на основе КТ круг исследований крайне мал [10]. Для ассоциатов КТ CdSe/ZnS с молекулами фуллерена C₆₀ и перилена продемонстрирован фотоиндуцированный перенос электронов и разделение зарядов на КТ, что способствовало ограничению оптической мощности.

Одной из причин такой ситуации является отсутствие однозначных представлений о механизмах оптических нелинейностей разных типов, характерных для полупроводниковых КТ и плазмонных НЧ. Вместе с тем круг объектов, для которых наблюдали, как правило, низкопороговые оптические нелинейности и ограничение мощности достаточно широк и включает в себя КТ из CdS, PbS, ZnSe, Ag₂S, CdSe, CuS, AgCl(I) и др. [15,16,34-62].

Следует отметить, что для органических молекул красителей проблема возникновения оптических нелинейностей рассмотрена наиболее хорошо только для отдельных классов, прежде всего, для полиметиновых и ксантеновых (родамин 6G и родамин В) красителей [63-88]. В большей степени проанализированы спектры наведенного поглощения для широкого круга красителей, которые могут быть источником информации об особенностях нелинейного поглощения. Таким образом, вышесказанное свидетельствует об **актуальности** исследования фотофизических процессов, определяющих нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов, а также их компонентов. Это направление исследований важно для построения сред с заданным нелинейно-оптическим откликом, обеспечивающим дополнительные возможности для защиты от лазерного излучения глаз и полупроводниковых устройств. Подобного рода нелинейно-оптические среды могут быть использованы для выравнивания интенсивностей световых потоков в волоконной и интегральной оптике, лазерной технике, для создания устройств пассивной синхронизации мод и т.п. [14]. Выяснение детальных механизмов формирования оптических нелинейностей в гибридных ассоциатах позволит качественно расширить понимание процессов взаимодействия их компонентов, в том числе в условиях лазерного возбуждения. Это приведет, в конечном счете, к созданию нового поколения гибридных ограничителей оптической мощности, превосходящих по свойствам свои отдельные компоненты.

Целью работы является установление закономерностей формирования нелинейно-оптического отклика в гибридных ассоциатах коллоидных

квантовых точек сульфидов серебра, цинка и кадмия с молекулами органических красителей тиазинового и ксантенового ряда под действием 10 нс импульсов второй гармоники (532 нм) YAG:Nd³⁺ лазера.

Достижение поставленной цели предполагает решение следующих основных **задач**:

1. Разработка методики формирования коллоидных КТ Ag₂S, обладающих нелинейной рефракцией и нелинейным поглощением импульсов (10 нс) второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм).

2. Анализ условий применения метода Z – сканирования для исследования нелинейной рефракции и поглощения в коллоидных растворах КТ и их ассоциатов с органическими красителями.

3. Исследование механизмов нелинейно-оптического отклика для коллоидных КТ Ag₂S, CdS и Cd_{0.5}Zn_{0.5}S.

4. Установление условий проявления гибридных нелинейно-оптических свойств ассоциатов КТ сульфидов серебра, кадмия и цинка с молекулами красителей.

5. Анализ механизмов возникновения нелинейно-оптических свойств в гибридных ассоциатах КТ сульфидов серебра, кадмия и цинка с молекулами красителей.

Объектами исследования служили коллоидные КТ сульфидов металлов размерами 1.7 – 3.5 нм, в частности, КТ Ag₂S, диспергированные в желатине (КТ Ag₂S/Gel), а также КТ Ag₂S, пассивированные тиогликолевой кислотой (КТ Ag₂S/TGA); пассивированные L-Цистеином (КТ Ag₂S/L-Cis); КТ CdS и Cd_{0.5}Zn_{0.5}S, пассивированные тиогликолевой кислотой (КТ CdS/TGA и Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/TGA). Для построения гибридных ассоциатов использовали молекулы органических красителей различных классов: Тионин (ТН), Азур А (AzA), Метиленовый Голубой (МВ) и Эритрозин (Еry). Коллоидные КТ подбирались, исходя из известных в литературе спектральных характеристик и близости наблюдаемых у них резонансов в оптическом поглощении и люминесценции к аналогичным резонансам в красителях и длине волны

пробных импульсов второй гармоники YAG:Nd^{3+} лазера. Выбор молекул органических красителей основывался на данных об энергетической структуре и взаимном расположении электронных состояний КТ и красителей.

Научная новизна работы

1. Для молекул красителей Метиленового Голубого впервые обнаружено обратное насыщенное поглощение, а для Тионина и Эритрозина - насыщение поглощения 10 нс импульсов второй гармоники YAG:Nd^{3+} лазера (532 нм), и установлена негативная роль димеризации красителей в формировании этих нелинейностей.
2. Впервые выполнено исследование механизмов нелинейного поглощения и рефракции в коллоидных КТ Ag_2S , а также показано отсутствие вклада в нелинейный показатель преломления тепловых эффектов при воздействии 10 нс импульсов с частотой повторения 1 Гц и энергией импульсов 0.06-0.22 мДж.
3. Впервые обнаружена нелинейная рефракция лазерных импульсов при гибридной ассоциации КТ Ag_2S (2 - 3 нм), диспергированных в желатине, с молекулами Метиленового Голубого и Тионина.
4. Гибридная ассоциация Эритрозина с КТ Ag_2S , диспергированных в желатине, приводит к увеличению коэффициента нелинейной рефракции последних в два раза.
5. Впервые установлено фотообесцвечивание молекул Азура А и Метиленового Голубого при их гибридной ассоциации с КТ CdS и $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$, пассивированными TGA, в поле 10 нс лазерных импульсов (532 нм).
6. Гибридная ассоциация растворов Метиленового Голубого и Азура А с КТ CdS , пассивированными TGA, усиливает нелинейное поглощение молекул красителей при формировании Н-агрегатов красителей вблизи КТ.

Практическая ценность работы

Результаты фундаментальных исследований нелинейно - оптических свойств исследуемых гибридных ассоциатов и их исходных компонентов открывают новые возможности для разработки оригинальных систем

управления интенсивностью лазерного излучения наносекундной длительности, в частности пассивных ограничителей мощности оптического излучения и систем защиты глаз человека, а также приборов и устройств от мощного лазерного излучения. Разработанные приемы управления нелинейно-оптическим откликом в наноструктурах могут быть использованы при выравнивании интенсивности световых потоков в волоконно-оптических системах передачи и обработки информации и т. п.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. В гибридных ассоциатах коллоидных КТ Ag_2S , диспергированных в желатине, и молекул Метиленового Голубого фокусировка лазерного излучения, возникающая вследствие нелинейной рефракции в квантовых точках, вызвана эффектом заполнения состояний при фотопереносе заряда между компонентами ассоциатов.
2. Гибридная ассоциация КТ Ag_2S , диспергированных в желатине, с молекулами Тионина приводит к усилению дефокусировки излучения за счет изменения заполнения состояний в квантовых точках при резонансном переносе энергии возбуждения от молекул красителя.
3. Насыщение поглощения гибридных ассоциатов молекул Азур А с КТ CdS и $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$, пассивированных TGA, вызвано фотообесцвечиванием красителя в поле лазерного излучения, возникающим в результате фотопереноса носителей заряда между компонентами.
4. Гибридная ассоциация коллоидных КТ Ag_2S , диспергированных в желатине, с молекулами Эритрозина приводит к увеличению коэффициента нелинейной рефракции при дефокусировке и обусловлена взаимодействием компонентов ассоциатов и фотопереносом носителей заряда.

Степень надежности и достоверности результатов диссертации

Надежность научных результатов, представленных в диссертации, обеспечивается применением комплексного подхода к исследованию закономерностей нелинейно-оптического отклика в ансамблях коллоидных квантовых точек сульфидов серебра, цинка и кадмия, а также их гибридных

ассоциатах с молекулами органических красителей современным методом Z-сканирования с привлечением результатов структурных и спектральных исследований, как компонентов, так и самих гибридных ассоциатов. Надежность научных результатов подтверждается также систематической воспроизводимостью исследуемых нелинейно-оптических свойств исследуемых объектов и многократной экспериментальной проверкой результатов измерений.

Достоверность научных положений, выносимых на защиту, подтверждается независимыми экспертными оценками рецензентов научных журналов, входящих в перечень ВАК и индексируемых базами данных WoS и Scopus, в которых опубликованы статьи, содержащие основные результаты работы.

Личный вклад автора

Настоящая работа выполнена на кафедре оптики и спектроскопии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» и проводилась в соответствии с планом ее НИР (Госзадание Минобрнауки РФ на 2014-2016 г (проект №1230), Госзадание Минобрнауки РФ на 2017 - 2019 (проект №3.6672.2017/8.9), а также поддержана грантами РФФИ №18-32-00493 мол_а, РНФ №17-72-10225, и грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (проект НШ-2613.2020.2). Определение задач исследования и постановка экспериментов осуществлялась под руководством зав. кафедрой оптики и спектроскопии, доктора физико-математических наук, профессора Овчинникова Олега Владимировича, которому автор выражает глубокую благодарность. Автор выражает глубокую признательность д.ф.-м.н., г.н.с. кафедры оптики и спектроскопии ВГУ Ганееву Рашиду Ашировичу, а также доценту кафедры оптики и спектроскопии ВГУ Смирнову Михаилу Сергеевичу за внимание к работе и обсуждению большинства полученных научных результатов. Автор также выражает благодарность к.ф.м.н. Кондратенко Тамаре Сергеевне, к.ф.м.н. Перепелице Алексею Сергеевичу, к.ф.м.н. Гревцевой Ирине Геннадьевне,

совместно с которыми синтезированы образцы для исследований и получены отдельные экспериментальные материалы по теме диссертации.

Все включенные в диссертацию данные получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором осуществлено обоснование выбора методов исследования и проведены экспериментальные исследования, анализ и интерпретация полученных результатов. Сформулированы основные выводы и научные положения, выносимые на защиту.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях различного уровня: XXIX Симпозиум "Современная химическая физика" (г. Туапсе, Россия, 2017; Международная школа-конференция молодых учёных и специалистов «Современные проблемы физики» (Минск, Беларусь, 2018); X Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики – 2018» (Санкт-Петербург, Россия, 2018); XXIV Международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, Россия, 2018); XXV Международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, Россия, 2019); VIII Международная конференция по Фотонике и информационной оптике (Москва, Россия 2019).

Публикации

Основные результаты по теме диссертации изложены в 13 научных работах, в том числе в 6 научных статьях в ведущих рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК, из которых 6 индексируются базами данных WoS и Scopus. В опубликованных работах полностью отражено основное содержание, результаты и выводы, сформулированные в диссертационной работе.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 147 страницах машинописного текста,

содержит 64 рисунков, 3 таблицы. Список литературы содержит 186 наименований.

ГЛАВА 1. НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В данной главе рассматриваются основные механизмы нелинейно – оптических процессов, возникающих в органических молекулах красителей, и квантовых точках. Особое внимание уделяется физическим механизмам, приводящим к нелинейно-оптическому отклику в квантовых точках и металлических наночастицах. В заключение обзора обсуждаются немногочисленные исследования нелинейно-оптических свойств гибридных органо-неорганических наноструктур.

1.1 Механизмы оптических нелинейностей, используемых для ограничения мощности в молекулах красителей и наноструктурах

В данном параграфе рассматриваются некоторые нелинейно-оптические эффекты, характерные для молекул красителей, квантовых точек, плазмонных наночастиц и их ассоциатов, являющихся объектами данной диссертационной работы. При этом подробное рассмотрение всего круга известных механизмов оптических нелинейностей, характерных не только для перечисленных объектов, остается за пределами данного обзора в силу их большого разнообразия. В свою очередь, процессы, приводящие к зависимости оптических характеристик вещества, таких как показатель поглощения и преломления, от интенсивности падающего излучения, можно условно разделить на “мгновенные” и “накопительные” нелинейности [88,89]. В случае “мгновенных” оптических нелинейностей поляризация вещества под действием электрического поля падающей волны возникает за времена, меньшие 10^{-15} с, то есть практически мгновенно. Она обусловлена, как правило, откликом электронной подсистемы. Для ионной подсистемы время отклика несколько больше.

Диэлектрическую поляризацию среды раскладывают в ряд по степеням напряженности электрического поля E :

$$P(E) = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)}, \quad (1.1)$$

где $\chi^{(n)}$ – восприимчивость n -го порядка нелинейность, $P^{(1)}$ – линейная составляющая поляризации. В слабых полях поляризация среды пропорциональна напряженности поля: $\mathbf{P} = \chi^{(1)}\mathbf{E}$, где $\chi^{(1)}$ – тензор линейной диэлектрической восприимчивости.

В качестве “мгновенных” оптических нелинейностей, обусловленных электронной подсистемой среды, для квадратично нелинейной среды (тензор диэлектрической восприимчивости второго порядка $\chi^{(2)} \neq 0$) можно отметить: генерацию второй гармоники, генерацию суммарной и разностной частоты, оптическое выпрямление. Для кубически нелинейной среды (тензор диэлектрической восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)} \neq 0$): генерацию третьей гармоники, самофокусировку света, эффект Керра, двухфотонное поглощение через виртуальные состояния и т.д.

К “накопительным” нелинейностям относятся процессы, в результате которых система накапливает поглощаемую энергию падающего электромагнитного поля в различном виде [89]. В простейшем случае это тепловые нелинейно-оптические эффекты, например, термоиндуцированная рефракция [46,79,90-92]. К “накопительным” нелинейностям также относятся более быстрые, по сравнению с тепловыми, процессы, обусловленные накоплением зарядов в возбуждённом состоянии [10,11,13,35,38,41,43,48,50,75,89,91,92,93]. В их числе поглощение свободными носителями заряда, триплет-триплетное поглощение в молекулах красителей, экситонное поглощение в квантовых точках, примесное поглощение в массивном и наноразмерном полупроводниках и т.п. Последние четыре вида наведённого поглощения, приводящего к изменению заселённости носителями заряда состояний в исследуемой системе, будет сопровождаться изменением показателя преломления. Этот эффект обнаружен для полупроводников с глубокими ловушками и в иностранной литературе называется “band filling” – заполнение зон [36,40,42].

Рассмотрим, прежде всего, “накопительные” нелинейно-оптические процессы, в которых оптические свойства среды изменяются по мере действия излучения в средах с участием реальных энергетических уровней системы (молекул красителей, квантовых точек, плазмонных наночастиц). Кроме того,

обратим внимание на “мгновенные” нелинейности, такие как двухфотонное поглощение, эффект Керра, которые известны для коллоидных КТ.

Начальным процессом, приводящим к формированию нелинейно-оптического отклика, является поглощение энергии падающей волны с участием реальных энергетических состояний. Соответственно, простейшим процессом, определяющимся интенсивностью падающей волны, является **насыщение поглощения** или **просветление среды**. В линейном режиме процесс поглощения света в веществе характеризуется коэффициентом поглощения α_0 , связанным с пропусканием материала T : $T = \exp(-\alpha_0 L)$, где L – оптическая толщина слоя материала. (рисунок 1.1). При увеличении интенсивности излучения поглощение света, происходящее при переходе квантовой системы из основного состояния в возбужденное, может достигать порогового значения, при котором становится заметным истощение заселённости основного состояния и рост пропускания материала. Данный эффект называется **насыщением поглощения (saturable absorption, SA)** [15, 68,77,78,89,94]. Процесс SA наблюдается в двухуровневых системах или в многоуровневых системах, когда в резонансе с энергией кванта падающего излучения находится оптический переход преимущественно основного состояния в одно из возбуждённых (рисунок 1.1). При этом вероятностью остальных переходов можно пренебречь.

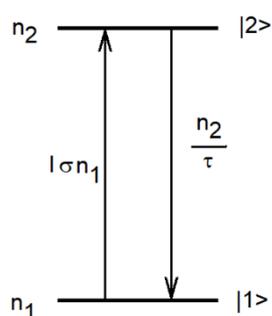


Рисунок 1.1 – Двухуровневая система для объяснения SA

Система балансных уравнений при пренебрежении вынужденными переходами будет иметь вид:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{\sigma I n_1}{\hbar \omega} + \frac{n_2}{\tau}$$

$$n_1 + n_2 = N, \quad (1.2)$$

где n_1 , n_2 , N – заселённости первого, второго состояния и концентрация двухуровневых систем, σ – сечение поглощения падающего излучения, τ – время жизни возбуждённого состояния с учётом всех процессов релаксации возбуждения, I – интенсивность и $\hbar\omega$ – энергия фотона падающего излучения.

Коэффициент поглощения для стационарного случая будет:

$$\alpha(I) = \sigma n_1(I) = -\frac{\sigma N}{1 + I\sigma\tau/\hbar\omega} = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_{sat}}, \quad (1.3)$$

где $\alpha_0 = \sigma N$, $I_{sat} = \hbar\omega/\sigma\tau$ [95], где I_{sat} – интенсивность насыщения поглощения.

Используя закон Бугера, запишем уменьшение интенсивности излучения по мере прохождения через такое вещество в виде:

$$T = T_0 \exp\left[\frac{I_0}{I_{SAT}}(1 - T)\right] \quad (1.4)$$

где $T_0 = \exp(-\alpha_0 L)$ и $T = I/I_0$.

Насыщение поглощения широко используется для пассивной синхронизации мод в лазерных системах [96,97], (т.е. в качестве устройств синхронизации мод) и для переключения Q-switching, то есть генерации коротких оптических импульсов. Также насыщаемые поглотители используются для очистки формы импульса и в обработке оптического сигнала, вне лазерных резонаторов.

Другим существенно более сложным и интересным нелинейно-оптическим процессом является **обратное насыщение поглощения** (reverse saturable absorption, RSA) [11,13,14,15,34,35,39,40,42,77,89,95]. Обратное насыщение поглощения наблюдается в случае, когда сечение поглощения в возбужденном состоянии больше сечения поглощения в основном состоянии. В отличие от SA, когда поглощающие свойства материала исчезают с увеличением интенсивности из-за истощения основного состояния, RSA приводит к большему поглощению нелинейным материалом. Другими словами, при достижении определенных интенсивностей лазерного излучения среда имеет большую оптическую плотность, чем в случае отсутствия нелинейных эффектов. В простейшем случае для наблюдения RSA необходима, как минимум, трёхуровневая система (рисунок 1.2).

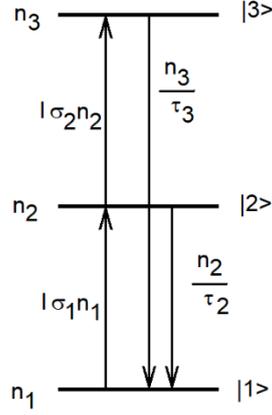


Рисунок 1.2 – Трёхуровневая система для объяснения обратного насыщения поглощения

Система уравнений для трехуровневой системы:

$$\begin{aligned}\frac{dn_1}{dt} &= -\frac{I\sigma_1 n_1}{\hbar\omega} + \frac{n_2}{\tau_2} + \frac{n_3}{\tau_3}, \\ \frac{dn_2}{dt} &= -\frac{n_2}{\tau_2} - \frac{I\sigma_2 n_2}{\hbar\omega} + \frac{I\sigma_1 n_1}{\hbar\omega}, \\ \frac{dn_3}{dt} &= \frac{I\sigma_2 n_2}{\hbar\omega} - \frac{n_3}{\tau_3}, \\ n_1 + n_2 + n_3 &= N,\end{aligned}\tag{1.5}$$

где обозначения индексов аналогичны предыдущему случаю. Коэффициент поглощения для стационарного случая будет:

$$\alpha(I) = \sigma_1 n_1(I) + \sigma_2 n_2(I),\tag{1.6}$$

где

$$\begin{aligned}n_1(I) &= -\frac{N}{\tau_3} \left[\frac{\sigma_1 I}{\hbar\omega} + \frac{1}{\tau_3} + \frac{1}{\tau_3} \frac{I\sigma_1 \tau_2 / \hbar\omega}{1 + I\sigma_2 \tau_2 / \hbar\omega} - \frac{I\sigma_1 / \hbar\omega}{1 + I\sigma_2 \tau_2 / \hbar\omega} \right]^{-1}, \\ n_2(I) &= -\frac{\tau_2 \tau_3}{\tau_3 - \tau_2} \left[n_1(I) \frac{1 + I\sigma_1 \tau_3 / \hbar\omega}{\tau_3} - \frac{1}{\tau_3} \right].\end{aligned}\tag{1.7}$$

Для простейшего случая, когда релаксация системы из состояния $|3\rangle$ в $|1\rangle$ происходит очень быстро, в (1.5) $n_3 = 0$. Тогда

$$n_1 + n_2 = N,\tag{1.8}$$

и коэффициент поглощения

$$\alpha(I) = \sigma_1 n_1(I) + \sigma_2 n_2(I) = N\sigma_1 + n_2(I)(\sigma_2 - \sigma_1),\tag{1.9}$$

Таким образом, закон Бугера в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{dI}{dz} = -[N\sigma_1 + n_2(I)(\sigma_2 - \sigma_1)]I,\tag{1.10}$$

Из (1.10) ясно, что рост поглощения при увеличении интенсивности для такой системы наблюдается в случае, когда сечение поглощения промежуточного состояния $|2\rangle$ больше сечения поглощения основного состояния $|1\rangle$, т.е.

$$\sigma_2 > \sigma_1. \quad (1.11)$$

В противоположном случае будет наблюдаться SA, как в двухуровневой системе.

Решение системы (1.5) с учётом (1.8) для (1.10) даст следующее выражение:

$$\frac{dI}{dz} = - \left[N\sigma_1 I + \frac{I^2 \sigma_1 N \tau_2 (\sigma_2 - \sigma_1)}{I(\sigma_2 + \sigma_1)\tau_2 + \hbar\omega} \right]. \quad (1.12)$$

При малой интенсивности второе слагаемое мало, и коэффициент поглощения будет

$$\alpha_0 = \sigma_1 N, \quad (1.13)$$

а при большой интенсивности, коэффициент поглощения будет также линейным, но уже

$$\alpha = N\sigma_1 + N \frac{\sigma_1(\sigma_2 - \sigma_1)}{(\sigma_2 + \sigma_1)}. \quad (1.14)$$

Отметим, что за рост коэффициента поглощения при растущей интенсивности ответственна заселённость возбуждённого уровня $|2\rangle$ n_2 :

$$n_2(I) = - \frac{\frac{I\sigma_1 N}{\hbar\omega}}{\frac{I}{\hbar\omega}(\sigma_1 + \sigma_2) + \frac{1}{\tau_2}}. \quad (1.15)$$

Из анализа этого выражения видно, что время жизни состояния $|2\rangle$ определяет пороговую интенсивность, при которой коэффициент поглощения среды начинает заметно возрастать.

Для разрешённых переходов из состояния $|1\rangle$ в $|2\rangle$, например, для молекул красителей, время жизни составляет единицы наносекунд. Это обуславливает крайне низкую вероятность обнаружить RSA при использовании излучения из области вблизи максимума синглет-синглетного перехода для молекул красителей. Для запрещённых переходов из состояния $|1\rangle$ в состояние $|2\rangle$ время жизни последнего заметно возрастает, а эффективное сечение поглощения σ_1 будет мало, что приведет к низкой эффективности

заселения состояния $|2\rangle$ и высокому порогу проявления эффекта RSA. Случай трёхуровневой системы также можно адаптировать и для объяснения RSA в массивных полупроводниках и нанокристаллах с участием локализованных состояний при энергии кванта излучения, меньшей ширины запрещённой зоны. В этом случае вместо дискретных состояний $|1\rangle$ и $|3\rangle$ будут валентная зона и зона проводимости соответственно. Состояние $|2\rangle$ - уровень в запрещённой зоне, обусловленный собственным или примесным дефектом.

Для молекул органических красителей с высокой скоростью интерспиновой конверсии (например, тиазиновые красители), трёхуровневая схема возникновения RSA дополняется также ещё двумя триплетными уровнями (рисунок 1.3). Система уравнений баланса в таком случае при учёте двухфотонного поглощения значительно усложняются, и принимают вид [89]:

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_1}{dt} &= -\frac{I\sigma_1 n_1}{\hbar\omega} - \frac{\beta I^2}{2\hbar\omega} + \frac{n_2}{\tau_2} + \frac{n_4}{\tau_4} \\
 \frac{dn_2}{dt} &= -\frac{I\sigma_2 n_2}{\hbar\omega} + \frac{I\sigma_1 n_1}{\hbar\omega} - \frac{n_2}{\tau_2} - \frac{n_2}{\tau_{ISC}} + \frac{n_3}{\tau_3} \\
 \frac{dn_3}{dt} &= \frac{I\sigma_2 n_2}{\hbar\omega} + \frac{\beta I^2}{2\hbar\omega} - \frac{n_3}{\tau_3} \\
 \frac{dn_4}{dt} &= -\frac{I\sigma_4 n_4}{\hbar\omega} - \frac{n_4}{\tau_4} + \frac{n_2}{\tau_{ISC}} + \frac{n_5}{\tau_5} \\
 \frac{dn_5}{dt} &= \frac{I\sigma_4 n_4}{\hbar\omega} - \frac{n_5}{\tau_5} \\
 n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 &= N
 \end{aligned} \tag{1.16}$$

где σ_1 – сечение поглощения основного состояния, σ_2 и σ_4 – сечения поглощения в возбужденном состоянии из состояний S_1 и T_1 соответственно; β – коэффициент двухфотонного поглощения; n_1, n_2, n_3, n_4 и n_5 заселённости состояний S_0, S_1, S_n, T_1 и T_n соответственно; τ_{ISC} – время интерспиновой конверсии; τ_n – время жизни возбужденного состояния.

Необходимо отметить, что учёт триплет-триплетного наведённого поглощения для молекул органических красителей оправдан для импульсов излучения с длительностью, сопоставимой или больше времени интерспиновой конверсии, т.е. для импульсов субнаносекундной и большей длительности. Для коротких импульсов длительностью, меньшей времени

интерспиновой конверсии, единственным механизмом “накопительной” нелинейности будет SA и RSA, реализующееся в рамках трёхуровневой модели.

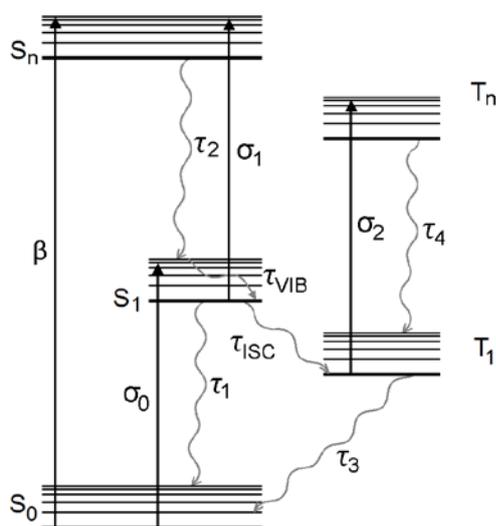


Рисунок 1.3 – RSA в пятиуровневой энергетической диаграмме: β – коэффициент ТРА; σ_1 – коэффициент поглощения в основном состоянии; σ_2 – коэффициент поглощения в возбуждённом синглетном состоянии; σ_4 – коэффициент поглощения в триплетном состоянии; τ_2 – время жизни S_1 состояния; τ_3 – время жизни S_n состояния; τ_4 – время жизни состояния T_1 ; τ_5 – время жизни состояния T_n ; τ_{ISC} – время интерспиновой конверсии; S_0, S_1, S_n – синглетные состояния; T_1, T_n – триплетные состояния.

Наряду с эффектом RSA, рассмотрим **двухфотонное и многофотонное поглощение (two photon absorption, (TPA) или 2PA)**, представляющее собой нелинейный процесс, при котором два фотона поглощаются одновременно атомом, ионом, наночастицей или молекулой через виртуальное состояние. Полная энергия перехода равна сумме энергий двух фотонов. ТРА относится к мгновенным нелинейностям и для него определяющим фактором является интенсивность излучения и коэффициент двухфотонного поглощения [42,77,89].

Луч, проходящий через прозрачную среду, может испытывать нелинейное поглощение, зависящее от интенсивности, из-за одновременного поглощения двух или более фотонов. В прозрачной среде один фотон не обладает достаточной энергией для инициализации перехода из основного состояния в возбужденное. Когда энергия перехода $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ эквивалентна

энергии двух фотонов, при высоких интенсивностях происходит ТРА. Аналогично происходит и МРА, когда энергия перехода эквивалентна более чем двум фотонам.

Дифференциальные уравнения для ТРА и трехфотонного поглощения (ЗРА), имеет вид:

$$\text{ТРА: } \frac{dI}{dz} = -\alpha_0 I - \beta_{\text{ТРА}} I^2 \qquad \text{ЗРА: } \frac{dI}{dz} = -\alpha_0 I - \beta_{\text{ЗРА}} I^3, \quad (1.17)$$

где $\beta_{\text{ТРА}}$ – коэффициент двухфотонного поглощения, $\beta_{\text{ЗРА}}$ – коэффициент трёхфотонного поглощения.

Как видно из выражений (1.17), для ТРА рост коэффициента поглощения пропорционален интенсивности падающего излучения $I \cdot \beta_{\text{ТРА}}$, а в случае трёхфотонного – $I^2 \cdot \beta_{\text{ЗРА}}$ – эта зависимость наиболее резкая из рассмотренных процессов нелинейного поглощения.

Еще одним важным механизмом нелинейного распространения света, реализующимся в системах ограничения мощности в молекулах красителей и наноструктурах, является **индуцированное рассеяние**. Рассеяние вызвано взаимодействием света с небольшими центрами, которые могут быть физическими частицами или простыми интерфейсами [36,37,40,49,89]. Для его реализации, в простейшем случае, можно использовать поглощающие центры в растворе. Поглощённая энергия падающего излучения нагревает жидкость, в результате чего могут формироваться микропузырьки. Эти пузырьки обеспечивают рассеяние благодаря скачку показателя преломления на границе раздела. Время формирования пузырьков составляет несколько наносекунд [98] При рассеянии на неоднородностях уменьшается пропускание в данном телесном угле за счет изменения индикатрисы рассеяния. Наночастицы в растворе могут уменьшать пропускание, действуя в качестве индуцированных центров рассеяния. Поглощенная оптическая энергия НЧ может передаваться окружению или растворителю. При нагреве среды вокруг НЧ локально меняется показатель преломления, вследствие чего наблюдается рассеяние света. Такие процессы в жидких средах нивелируются либо диффузией, либо циркуляцией.

Важную роль в формировании нелинейно - оптического отклика играет **нелинейная рефракция** [40,42,46,61,88,89,93,99]. Зависимость показателя

преломления от интенсивности света может быть связана с различными физическими процессами, например, с электрострикцией, то есть со смещением ионов в кристаллической решетке под действием внешнего электрического поля [100]. Переориентация анизотропно поляризуемых частиц в поляризованном пучке света приводит к изменению показателя преломления. Заметим, что нелинейно-оптический **эффект Керра**, связанный с изменением показателя преломления среды, может возникать за счет смещения электронных оболочек атомов под действием внешнего электрического поля и пропорционален квадрату напряженности электрического поля [61,88,89].

Нагрев вещества под действием интенсивного излучения вызовет изменение плотности и, следовательно, показателя преломления вещества [90]. Другими словами, проявление нелинейной рефракции может быть вторично по отношению к процессам, их инициирующим - первичным.

В полупроводниках важную роль в формировании нелинейной рефракции играет эффект заполнения зон «band filling». Этот эффект связан с перераспределением заселенности состояний, изменением спектров поглощения и, следовательно, показателя преломления вещества под действием высокоинтенсивных световых потоков [36,40,42]. Эффект “заполнения зон” в полупроводниках сопровождается голубым смещением спектров поглощения и люминесценции при увеличении концентрации носителей заряда в возбужденном состоянии. Заполнение состояний в зоне проводимости, в свою очередь, приводит, в соответствии с принципом Паули, к более высокоэнергичным переходам в полупроводнике. Изменение спектра поглощения, согласно дисперсионным соотношениям Крамерса–Кронига, приводит к изменению показателя преломления полупроводника [101,102]. Изменение показателя преломления пропорционально изменению концентрации возбуждённых носителей заряда, а, следовательно, интенсивности падающего излучения.

В работе [51] в классическом представлении вещества по Лоренцу, как совокупности осцилляторов, показано, что при нерезонансном возбуждении

знак нелинейной рефракции для полупроводника зможно определить в рамках модели, учитывающей свободные носители заряда:

$$\Delta n_{fc} = -\frac{2\pi N e^2}{n_0 \mu \omega^2} \times \frac{E_{fc}^2}{E_{fc}^2 - \hbar^2 \omega^2}, \quad (1.18)$$

где μ – приведенная эффективная масса электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, N – число свободных носителей, n_0 – линейный показатель преломления и $\hbar\omega$ – энергия фотона, E_{fc} – ширина эффективной запрещенной зоны КТ. В случае если $\hbar\omega < E_{fc}$ предполагается динамическая линза с отрицательным знаком, в случае $\hbar\omega > E_{fc}$ с положительным.

Поглощение свободными носителями заряда еще один вид “накопительных” нелинейностей, характерных, как правило, для полупроводников и полупроводниковых наноструктур [89]. Оно возникает в особых условиях одно- и многофотонных переходов, приводящих к возникновению неравновесных носителей заряда, которые затем возбуждаются в более высокие энергетические состояния зоны проводимости и низшие - валентной зоны за счет поглощения дополнительных квантов. В обзоре [89] продемонстрировано, что уменьшение пропускания среды зависит от концентрации неравновесных носителей в возбужденных состояниях (наструктур с размерным квантованием), и в зонах (в случае полупроводников):

$$\partial I / \partial z = -(\alpha + \sigma N) I,$$

где N - плотность возбужденных (свободных) носителей заряда, σ – полное сечение поглощения свободными носителями (электронами и дырками), выраженное в виде [89]:

$$\sigma = e^2 / (c n_0 \epsilon_0 m \omega^2 \tau_m)$$

где m^* - эффективная масса заряда, ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума, e - заряд электрона, τ_m - время релаксации заряда.

Для поглощения свободными носителями заряда характерно их предварительное накопление в зонах (или на возбужденных состояниях) проводимости.

1.2 Нелинейно-оптические свойства некоторых красителей и квантовых точек

1.2.1 Нелинейно-оптические свойства растворов красителей

Органические красители одними из первых нашли широкое применение в различных областях лазерной физики и техники, в том числе, для преобразования частоты лазерного излучения в парах красителей [63], модуляции добротности и синхронизации мод в различных лазерах [64]. Они стали объектами для изучения эффектов просветления под действием импульсов различной длительности [65] и лазерной генерации [66] и т.п. Высокочастотный эффект Керра, SA, TPA, MPA и RSA являются основными нелинейно-оптическими процессами, возникающими при взаимодействии ультракоротких лазерных импульсов с молекулами красителей [67,68].

Нелинейно-оптические свойства одними из первых обнаружены в парах бензола (C_6H_6) [79], а также в парах ацетилена (C_2H_2), в которых осуществлена генерация третьей гармоники в УФ диапазоне [70].

В 1967 году представлен обзор спектроскопических свойств сложных молекул, показывающий, что простая двухуровневая схема неадекватна для описания оптического обесцвечивания молекул красителя [81]. Приведены экспериментальные данные по пропусканию интенсивного излучения рубинового лазера несколькими типами красителей. Анализ балансных уравнений позволил смоделировать кривые фтотообесцвечивания для исследуемых красителей. Показано, что процесс оптического обесцвечивания включает перевод молекул в основном состоянии в другие состояния, имеющие меньшие сечения поглощения на частоте возбуждения, и что восстановление поглощения на этой частоте характеризуется сложным механизмом релаксации.

Hoffman R.C. и др. на примере красителя Индантрона и его производных продемонстрировали возможность влиять на нелинейно-оптические свойства красителей, изменяя их химическую структуру [82]. Эти красители

демонстрировали RSA на длине волны 1064 и 532 нм в поле наносекундных импульсов.

Наиболее высоким оказался интерес к молекулам с двойными сопряженными связями из-за высокой схожести их нелинейных восприимчивостей с нелинейными восприимчивостями атомов [71,72]. Расчеты, о которых сообщалось ранее, показали, что некоторые из органических красителей (тетрацен, паратерфенил, пентацен) обладают значительной восприимчивостью третьего порядка [73]. При этом обнаруженные необратимые изменения в молекулах красителей в поле лазерных импульсов приводят к изменению их нелинейно-оптических параметров, таких как интенсивность насыщения, коэффициенты нелинейного поглощения и т.д. [74]. Для анализа сложного поведения красителей требуется знать нелинейно-оптические параметры, такие как коэффициенты TPA, SA, RSA, а в некоторых случаях и коэффициент нелинейной рефракции с использованием различных лазерных источников [75,76]. Высокочастотный эффект Керра и индуцированная нелинейная рефракция редко играют решающую роль при формировании оптических нелинейностей в красителях. В то же время SA часто реализуется во многих красителях.

Динамика синглет-синглетной ($S_1 \rightarrow S_0$) релаксации растворов красителей определяется особенностями красителя и растворителя. Соответственно заселение высоких состояний молекул красителя в S_n ($n > 2$) открывает каналы распада в S_1 - и S_0 -состоянии в триплетные состояния и фотодиссоциацию [78]. Часто происходит фотообесцвечивание красителей по механизму SA через промежуточные состояния.

Начальным процессом, приводящим к формированию накопительного нелинейно-оптического отклика в молекулах красителей, является поглощение. Процесс поглощения квантов света приводит к изменениям заселённости основного и возбуждённых состояний и, как следствие, к изменению мгновенного спектра поглощения. Таким образом, важную информацию об изменении поглощения молекул красителей можно получить по спектрам наведённого поглощения с помощью метода флэш-фотолиза. Поскольку объектами исследований в данной работе служили красители с

высоким выходом триплетов и в качестве модельного объекта выступали тиазиновые и ксантеновые красители, рассмотрим существующие на сегодняшний день для них экспериментальные данные о наведённом поглощении.

В работе [83] представлены результаты исследований метиленового голубого (МВ) в отрицательно заряженных везикулах, нормальных и обратных мицеллах и растворах хлорида натрия. Все эти системы вызывают образование димеров, о чем свидетельствует появление полосы димеров в спектрах поглощения ($\lambda_D \sim 600$ нм). Свойства фотоиндуцированных переходных форм МВ были изучены с помощью лазерного импульсного фотолиза (переходные спектры, выход и скорость распада триплетов). Было обнаружено, что полоса наведённого поглощения из триплетного состояния через 50 нс после импульса возбуждения расположена в области длин волн короче 500 нм и длиннее 700 нм. Сигнал наведённого поглощения или просветления в области второй гармоники неодимового лазера (532 нм) близок к нулю. Полоса просветления в области от 550 – 700 нм соответствует просветлению поглощения мономера МВ (краситель переходит в возбуждённое состояние). Аналогичные результаты, но уже с пикосекундным разрешением были получены в работе [84] (рисунок 1.4). В этой работе исследовали спектры наведённого поглощения для молекул МВ, интеркалированных в двухцепочечный поли-дезоксигуанил-дезоксцитидиловую кислоту, при возбуждении субпикосекундным импульсом с длиной волны 593 нм. Для длин волн ниже 580 нм найдена полоса наведённого поглощения, а в области 580 – 715 нм - полоса просветления мономеров МВ. Аналогичные данные из спектров наведённого поглощения были получены и в работе [85].

Однако, несмотря на обильный материал по спектрам наведённого поглощения МВ в различном окружении, остаётся невыясненным вопрос о его нелинейно-оптических характеристиках, в том числе в условиях действия излучения второй гармоники неодимового лазера (532 нм).

Важной особенностью спектральных свойств МВ является высокий выход триплетов, достигающий 0.7-0.8 [83,103-106]. Это важно для

реализации RSA в условиях пятиуровневой модели [11,13-15,39,40,42,77,89,95]. Однако следует помнить, что основным условием реализации RSA является преобладание сечения поглощения в возбужденном состоянии над сечением поглощения в основном состоянии. В частности, в работе [107], вышедшей после публикации автором диссертации исследования [108], демонстрируется эффект RSA в растворах MB под воздействием непрерывного излучения с длиной волны 660 нм, приходящейся на максимум спектра поглощения, для которого коэффициент молярной экстинкции составляет $80000 \text{ л моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Но этот результат находится в противоречии с данными [85], в которых уверенно продемонстрировано, что данный краситель имеет триплетное поглощение в области 400-700 нм и 700-900 нм. Перечисленные факты заставляют сомневаться в достоверности результатов работы [107].

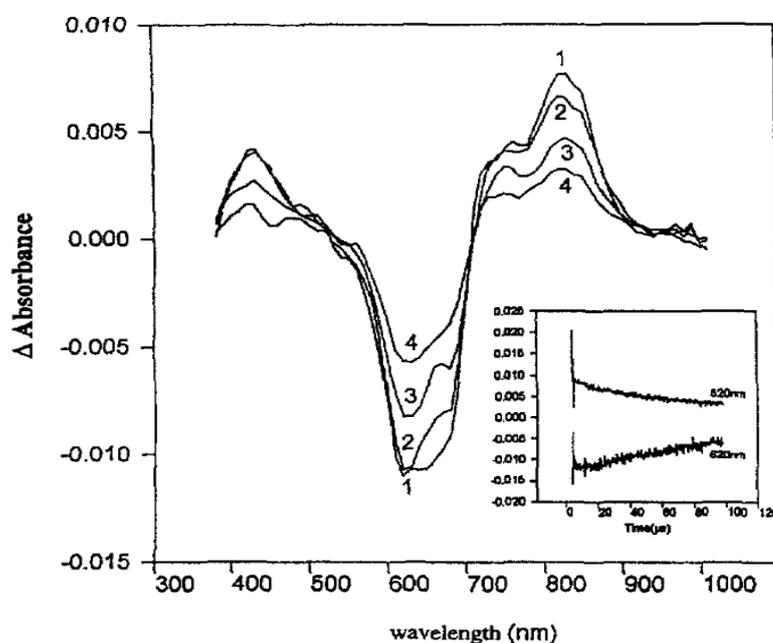


Рисунок 1.4 – Спектры наведённого поглощения MB в водном растворе. По данным работы [85]

Для молекул Тионина характерно просветление в области 510-630 нм (рис 1.5) по данным работы [88]. Экспериментальные данные о нелинейно-оптических свойствах, а также об исследованиях спектров наведённого поглощения для других красителей тиазинового ряда (азур А, азур В, азур С и т.д.) в литературе не обнаружены.

В работе [80] представлены результаты исследования наведённого поглощения водного раствора Егу. При нулевой временной задержке между импульсом накачки и пробным импульсом происходит сильное просветление

полосы поглощения, связанной с переходами $S_0 \rightarrow S_1$. Обнаруженное уменьшение оптической плотности интерпретировано как суперпозиция двух процессов: насыщения поглощения $S_0 \rightarrow S_1$ и вынужденного излучения из состояния S_1 .

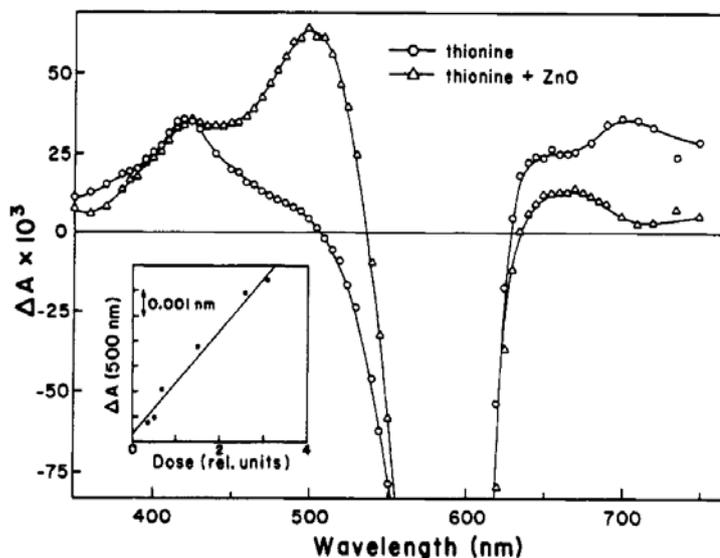


Рисунок 1.5 – Спектры наведенного поглощения для этанольного раствора ТН (2.5×10^{-5} М), записанные после возбуждения лазерным импульсом с длиной волны 532 нм (длительность импульса 6 нс). По данным [88]

Как видно из рисунка 1.6, широкая полоса наведённого поглощения возникает для длин волн, больших чем 550 нм. Максимальное значение оптической плотности наведённого поглощения составляет 0.05. Это поглощение практически не уменьшается до времени задержки 1.5 нс.

Сделано заключение о том, что обнаруженное поглощение обусловлено триплет-триплетными переходами. Быстрое возникновение триплет-триплетного поглощения указывает на эффективную интерспиновую конверсию. Дополнительная полоса поглощения на более коротких длинах волн около 460 нм, быстро исчезающая одновременно со стимулированным излучением при более длительных временах задержки, связана с синглет-синглетным переходом из возбуждённого состояния S_1 . Таким образом, для Егу характерной оптической нелинейностью, ожидаемой на длине волны второй гармоники неодимового лазера (532 нм), является SA.

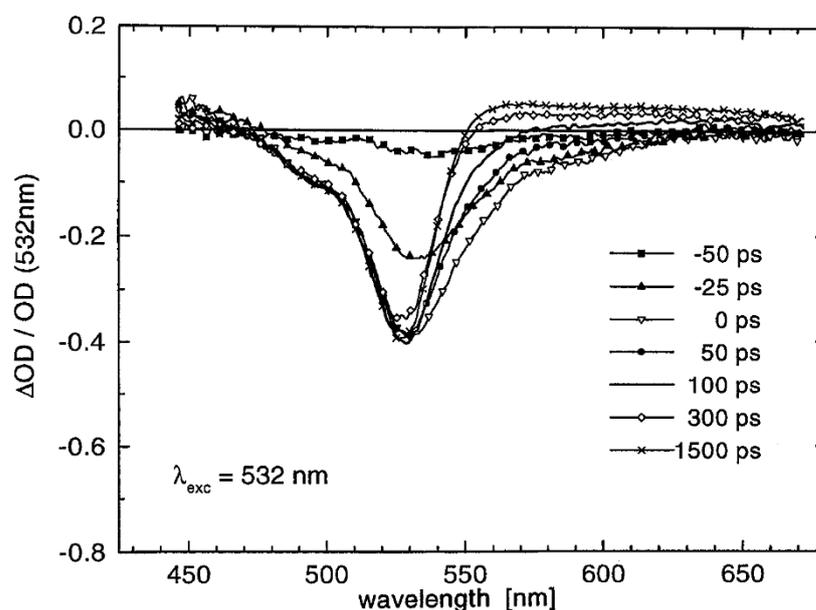


Рисунок 1.6 – Спектры наведённого поглощения водного раствора Ery. По данным работы работы [80]

Ранее нелинейно-оптические эффекты поглощения в Ery анализировали с помощью импульсной лазерной термолинзовой спектроскопии этого раствора [79]. Стоит обратить внимание, что фототермическая спектроскопия является косвенным методом измерения нелинейного поглощения. Источником лазерного излучения в этой работе служил He–Ne-лазер, который не позволял анализировать кратковременные нелинейно-оптические процессы поглощения.

Методика Z-сканирования широко используется для определения нелинейно-оптических параметров некоторых красителей. Для молекул Ery такие исследования отсутствуют. Вместе с тем они выполнены для других красителей. Этим методом найдено нелинейное поглощение, преломление и ограничение оптической мощности для органического красителя нейтрального красного в поле наносекундных лазерных импульсов на длине волны 532 нм [89].

Исследования нелинейно-оптических свойств растворов Родамина В в метаноле и воде выполнены вблизи резонанса (532 нм), а также в коротковолновой (435 нм) и длинноволновой (600 нм) областях относительно

полосы поглощения. Методом Z-сканирования с открытой апертурой в поле наносекундных импульсов обнаружено ТРА на длине волны 435 нм в обоих растворителях [77]. Переход от SA к ТРА найден с увеличением интенсивности и концентрации красителя при 600 нм в метаноле. Наоборот, переход от ТРА к SA обнаружен с увеличением концентрации при 600 нм для водных растворов Родамина В.

Моделирование механизмов реализации нелинейно-оптического отклика возможно с учётом известных литературных данных о сечениях поглощения синглетных и триплетных переходов, а также временах жизни возбужденных состояний. Подобные исследования выполнены в работе [87] для красителей фталцианинового ряда. Авторы продемонстрировали возможность управления уровнем наведенного поглощения путем модификации красителей, которые представляют собой координированные комплексы фталоцианинов с металлами методами молекулярной инженерии. Рассматривается корреляция структурных свойств и состава молекул с количественными характеристиками наведенного поглощения, и предлагается методика расчета показателей качества наведенного поглощения: контраста $R = \ln T_{\text{sat}} / \ln T_0$ и критической интенсивности с использованием уравнений, описывающих пятиуровневую схему.

Следует обратить внимание на то, что красители этого типа привлекают внимание многих исследователей к анализу их нелинейно-оптических свойств в силу особенностей электронного строения [109-112].

1.2.2 Нелинейно-оптические свойства полупроводниковых коллоидных квантовых точек

В последние годы возрастает интерес к исследованиям нелинейно-оптических свойств полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) средними размерами 2-10 нм [38-40]. Основными преимуществами подобных нелинейно-оптических сред является высокая оптическая однородность

коллоидного раствора, а также размерно-зависимые спектральные и люминесцентные свойства. Размерная зависимость энергии перехода в поглощении и люминесценции открывает возможности для достижения резонансов, использование которых может снизить порог наступления оптических нелинейностей [42,44,52]. Использование КТ с определенным набором локализованных состояний благоприятно сказывается на резонансном двухфотонном возбуждении и наступлении эффекта обратного насыщенного поглощения (RSA) [36,41], либо нелинейной рефракции за счет эффекта заполнения состояний [50], вызванного изменением заселенности уровней размерного квантования и локальных состояний в КТ.

Коллоидные КТ демонстрируют уникальные оптические и нелинейно-оптические свойства в силу размерного квантования их энергетических уровней [113]. Из-за высокого отношения поверхности к объему КТ, электронные квантовые состояния, связанные с поверхностью КТ и слоем молекул, выполняющих роль пассиватора и препятствующих их коагуляции, так называемые интерфейсные состояния, оказывают существенное влияние на оптические свойства КТ. Например, примерно 15% атомов в 5 нм КТ CdS находятся на поверхности [114]. Интерфейсные состояния в КТ возникают из-за оборванных связей на их поверхности и могут зависеть от степени стехиометрии состава, дефектов поверхности и влияют на оптическое поглощение, квантовую эффективность, интенсивность и спектр люминесценции [115, 116]. Энергетические уровни интерфейсных состояний обычно лежат в пределах эффективной запрещенной зоны КТ [117]. Они играют роль ловушек, способных захватывать неравновесные носители заряда – электроны и дырки. Основной подход к управлению зависящими от размера оптическими свойствами КТ основан на изменении условий их синтеза, таких как соотношение реагентов, температуры синтеза, величины рН и т. д. [118-124].

Сложившиеся на сегодняшний день представления не дают полной картины фотофизических процессов, ответственных за нелинейно-оптические свойства КТ. Использование коллоидного синтеза КТ дает возможность выяснения этих закономерностей. В частности, можно использовать

различные молекулы лигандов, которые активно взаимодействуют с поверхностью КТ [122,123]. Молекулы лиганда подбираются с точки зрения их ориентации на границе раздела КТ. Свободный фрагмент молекулы должен обладать заметным сродством к растворителю, что обеспечивает высокую «растворимость» КТ. Кроме того, молекулярные функциональные группы, которые являются свободными и активными для адсорбции на КТ, должны пассивировать границы раздела КТ, нейтрализуя избыточный заряд и предотвращая агрегацию отдельных коллоидных КТ. В результате выбор молекул лигандов определяет не только оптические свойства коллоидных КТ, но и влияет на нелинейно-оптический отклик. Существенное снижение порога оптической нелинейности по сравнению с оптическим пробоем коллоидного раствора необходимо для реализации нелинейно-оптических свойств коллоидных КТ и расширения возможностей их применения [38,39].

На данный момент природа нелинейно-оптических свойств ансамблей полупроводниковых КТ широко исследуется [12,15,34-37,118-120]. В случае КТ заманчивой является перспектива использования локализованных состояний, связанных со структурно-примесными дефектами нанокристаллов и их интерфейсов, для достижения оптических нелинейностей в условиях, недостижимых для полупроводниковых “bulk” кристаллов этого же соединения.

Использование КТ с определенным составом резонансных состояний обеспечивает резонансное сравнительно низкопороговое двухфононное возбуждение и RSA [36,38-43]. Формирование мелких ловушек в КТ сказывается на уровне нелинейной рефракции, за счет эффекта «band filling» [36,40,42], вызывающего изменение заселенности локальных состояний в КТ.

Прежде всего, обратимся к результатам пионерских исследований, выполненных в данном направлении для коллоидных КТ. По-видимому, одними из первых нелинейно-оптические свойства полупроводниковых КТ рассмотрели исследователи из Сигнапура Han M.Y. и др. для случая CdS и Ag₂S/CdS нанокристаллов [45]. Для 25 пс лазерных импульсов с длиной волны 532 нм ими установлено ТРА, реализующееся на КТ CdS. Обнаружено, что такая нелинейность не является низкопороговой и наступает при плотностях

мощности 1-10 ГВт/см² и при длительности импульса, составляющей 7 нс. Наращивание оболочки Ag₂S на КТ CdS негативно сказывалось на нелинейно-оптическом отклике композита. Практически одновременно с этой работой появилось сообщение об ограничении мощности коллоидными растворами КТ Ag₂S, CdS и PbS в поливинилпирролидоне (PVP) и в диметилформамиде (DMFA) [44]. Наихудшую эффективность ограничения наносекундных импульсов (532 нм) показали КТ CdS.

Для КТ CdS нелинейно-оптические свойства и эффект ограничения мощности исследовали и позже [36,37]. На двух длинах волн 532 нм и 790 нм при длительностях импульса 6 нс и 100 фс, соответственно, для КТ CdS (4.5 нм) в диметилформамиде (DMFA) установлено, что двухфотонное поглощение и нелинейное рассеяние являются основными механизмами, приводящими к ограничению мощности.

В работе [53] изучали оптическое просветление для КТ CdS размером 2.3-3.3 нм, помещенных в неполярные растворители для 5 нс импульсов с длиной волны 420, 430, 435, 440, 450 нм, попадающих в резонанс с соответствующим максимумом экситонного поглощения. В рамках двухуровневой модели насыщения экситонного поглощения найден коэффициент насыщения поглощения, равный 1.2–1.5 МВт/см², существенно меньший, чем в случае массивных кристаллов CdS (65 ГВт/см²).

В работах [54,55] найдена нелинейная рефракция 5 нс лазерных импульсов с длиной волны 532 нм для КТ CdS средним размером 3.3±0.9 нм, приготовленных в обратных мицеллах, а также рефракция 7 нс импульсов той же длины волны для КТ CdS, приготовленных в DMFA.

Нелинейно-оптические свойства КТ CdS/ZnS, полученные в [56], подтвердили общую картину нелинейного отклика в обнаруженную ранее в этих нанокристаллах (двухфотонное поглощение, нелинейная рефракция, нелинейное рассеяние), дополнив ее предположением о поглощении на свободных носителях заряда.

Заметный нелинейно-оптический отклик найден для КТ CuS [38,57]. Ограничение мощности наносекундных импульсов на сферических КТ CuS установлено в значительном спектральном интервале в области 560-1064 нм,

возникающее вследствие нелинейного рассеяния и поглощения свободными носителями [57]. Для водорастворимых КТ CuS в поливинилпирролидоне размером 2-4 нм найдено нелинейное поглощение 100 фс импульсов с длиной волны 800 нм, отнесенное к ТРА, порог которого заметно снижался по мере роста наночастиц до 11 нм [38].

В исследованиях [58-59] рассмотрены интересные, прежде всего, с методологической точки зрения особенности нелинейного поглощения и самофокусировки в коллоидных КТ CdSe/ZnS. Рассматривается особый случай точной настройки резонанса для экситонного поглощения света в КТ и длины волны 532 нм лазерного возбуждения. Подбором среднего размера КТ CdSe/ZnS (2.5 ± 0.4 нм) достигали резонансного возбуждения основного экситонного перехода в поле пикосекундных импульсов (30 пс). При изменении заполнения состояний происходит изменение показателя преломления в соответствии с дисперсионными соотношениями Крамерса — Кронига для диэлектрической проницаемости, мнимая и действительная части которой связаны с показателем преломления и показателем поглощения [101-102]. Насыщение поглощения в данных КТ объясняется также заполнением состояний в рамках модели насыщения двухуровневой системы. Найдена зависимость времени жизни возбуждённого состояния от интенсивности зондирующих лазерных импульсов. Так, при высоких интенсивностях наблюдается уменьшение времени жизни экситона за счет Оже-рекомбинации [58]. Для случая незначительной расстройки резонансов зондирующей частоты и экситонного пика поглощения разных знаков обнаружена следующая закономерность: на частотах выше резонансной нелинейный показатель преломления возрастает. На частоте, меньшей резонансной, показатель преломления уменьшается. Данная зависимость справедлива для КТ с экситонной люминесценцией, по-видимому, обладающих низкой концентрацией структурно-примесных дефектов. Аналогичный эксперимент проводился для подобных КТ CdSe/ZnS средним размером 2.6 ± 0.4 нм при двухфотонном резонансном возбуждении пикосекундными (30 пс) лазерными импульсами с длиной волны 1064 нм [59]. Определены два механизма изменения показателя преломления под действием лазерного излучения:

взаимодействие света со связанными электронами давало вклад в линейное изменение показателя преломления, квадратичное изменение обусловлено двухфотонно-возбужденными носителями заряда. Так же авторы замечают увеличение нелинейной кубической восприимчивости исследуемых образцов на порядок, по сравнению с массивными кристаллами [125].

Следует отметить, что нелинейно-оптические свойства КТ CdSe/ZnS рассматривались и другими авторами [16,60]. В этих работах RSA - один из вероятных механизмов наступления нелинейности. Однако представленная модель базируется на участии в RSA темного состояния экситона. В этом случае возникает проблема достижения высокого эффективного сечения поглощения во втором каскаде переходов. Кроме того, сомнительно абсолютное исключение из картины переходов с участием локальных состояний, связанных с уровнями дефектов КТ CdSe/ZnS, поскольку квантовый выход их люминесценции существенно отличался от единицы.

Рассмотрение нелинейно-оптических свойств КТ из соединений с существенно большей нестехиометрией, таких как Ag₂S, PbS, PbSe и др., также выполнялось. Для КТ PbS и PbSe с заметной концентрацией глубоких состояний, пассивированных олеиновой кислотой, для наносекундных импульсов (532 нм) методом Z-сканирования найдены условия для эффективной RSA [40]. При этом обнаружена нелинейная рефракция, проявляющаяся в самодефокусировке. Найдена взаимосвязь наблюдаемых нелинейно-оптических свойств с условиями синтеза КТ и концентрацией дефектов в них.

Интересным объектом для исследования взаимосвязи спектрально-люминесцентных и нелинейно-оптических свойств являются коллоидные КТ Ag₂S. Сульфид серебра – это нестехиометрический кристалл с высокой концентрацией собственных дефектов и дефицитом ионов серебра в решетке [124,126,127]. Часть из этих дефектов в КТ Ag₂S играет роль центров рекомбинационной люминесценции, а другая часть – роль ловушек и центров безызлучательной рекомбинации [62,127-129]. Как правило, для КТ Ag₂S характерна рекомбинационная люминесценция в ближней ИК области [41,62,130,131]. Кроме того, имеются дефекты, действующие как центры

безызлучательной рекомбинации. Для КТ Ag_2S - ловушки с глубиной 0.1–0.2 эВ, наблюдаемые в термостимулированной люминесценции [128,129]. В некоторых случаях наблюдается экситонная люминесценция [62,132].

Наряду с интересными люминесцентными свойствами для КТ Ag_2S характерны разнообразные нелинейно-оптические свойства [13,15,34,39,44-51,61]. К настоящему времени известны исследования, в которых для КТ Ag_2S установлено ТРА и/или RSA [13,15,34,39,44-51,61].

Нелинейно-оптический отклик в КТ Ag_2S , синтезированных в рамках различных методов, как правило, исследуется с помощью методик Z-сканирования и E-сканирования. В ряде исследований для КТ Ag_2S , пассивированных органическими молекулами, наблюдался симметричный провал в нормализованном пропускании относительно фокальной плоскости кривой Z-сканирования [13,34,48,49-51]. Авторы относят его как к двухфотонному поглощению [13,34], так и к RSA [13,55]. При этом не установлен вклад в наблюдаемую картину нелинейности от динамического рассеяния в коллоидных растворах [89]. Лишь в некоторых работах авторы обращают внимание на данный эффект [40,133].

В работе [13] впервые основное внимание уделено условиям и механизмам возникновения нелинейного поглощения света коллоидными растворами КТ Ag_2S . Получены доказательства участия центров рекомбинационной люминесценции в формировании нелинейно-оптических свойств КТ Ag_2S . Низкопороговые RSA и термическая рефракция наблюдали для коллоидных КТ Ag_2S , стабилизированных в желатине с использованием импульсов длительностью 10 мс на длине волны 660 нм [13]. Рабочее излучение возбуждало центр ИК люминесценции при 1205 нм. Вместе с тем использование практически непрерывного лазерного возбуждения в этой работе не позволяли проанализировать причины возникновения нелинейной рефракции. Эффект ТРА для КТ Ag_2S , пассивированных 3-меркаптопропионовой кислотой, с экситонной и рекомбинационной ИК люминесценцией, обсуждается в [62].

Влияние нелинейной рефракции, обусловленной тепловой дефокусировкой при непрерывном лазерном излучении 532 нм мощностью

100 мВт, детально изучено для КТ Ag_2S , диспергированных в ДМСО (диметилсульфоксиде) размером 3 нм в диапазоне концентраций $(0.3\text{--}4.7)\times 10^{-4}$ М [46]. Эффективный нелинейный показатель преломления достигает $1,52\times 10^{-7}$ $\text{см}^2/\text{Вт}$ [46]. Вклад в нелинейную рефракцию тепловых эффектов также обсуждается и другими авторами [13,47].

В условиях фемтосекундного и пикосекундного возбуждения (60 фс и 200 пс) Ti:sapphire laser на длинах волн 800 нм и 400 нм при частоте повторения импульсов 1 кГц для коллоидных КТ Ag_2S размером около 4 нм, приготовленных в TOP (trioctylphosphine), наблюдали как фокусировку, так и дефокусировку [61]. Исследуемые в этой работе образцы имели широкий неоднородный спектр оптического поглощения с несколькими перегибами при 600 нм и 400 нм, связанный с неоднородным распределением наночастиц по размеру. Данные о спектральных и энергетических свойствах локализованных состояний и возможности их участия в переходах, приводящих к появлению нелинейной рефракции, в данной работе отсутствовали.

Интересные нелинейно-оптические свойства установлены для бинарных наноконпозитов КТ $\text{Ag}_2\text{S-CuS}$, $\text{Ag}_2\text{S-CdS}$, $\text{Ag}_2\text{S-ZnS}$, $\text{Ag}_2\text{S/графен}$ и др. [15, 45,47,62]. В каждом из рассматриваемых случаев ключевую роль играло взаимное расположение уровней размерного квантования компонентов и наличие гетероперехода. Обнаруженное уменьшение порога наступления оптических нелинейностей связано с процессами обмена электронными возбуждения между двумя полупроводниковыми нанокристаллами.

В работе [47] для КТ ядро-оболочка $\text{Ag}_2\text{S/ZnS}$ на длине волны 532 нм для непрерывного излучения мощностью 29 мВт также обнаружена тепловая рефракция и одновременно RSA (рис. 1.7). При этом предполагается участие переходов из состояний проводимости КТ Ag_2S и уровней размерного квантования проводимости ZnS (рис. 1.8), что обеспечивает снижение порога ограничения.

Таким образом, сказанное свидетельствует об отсутствии однозначных критериев возникновения, механизмов и знаков нелинейной рефракции для полупроводниковых квантовых точек, в частности для КТ Ag_2S . В свою

очередь, вопрос взаимосвязи люминесцентных и нелинейно-оптических свойств КТ также окончательно не выяснен.

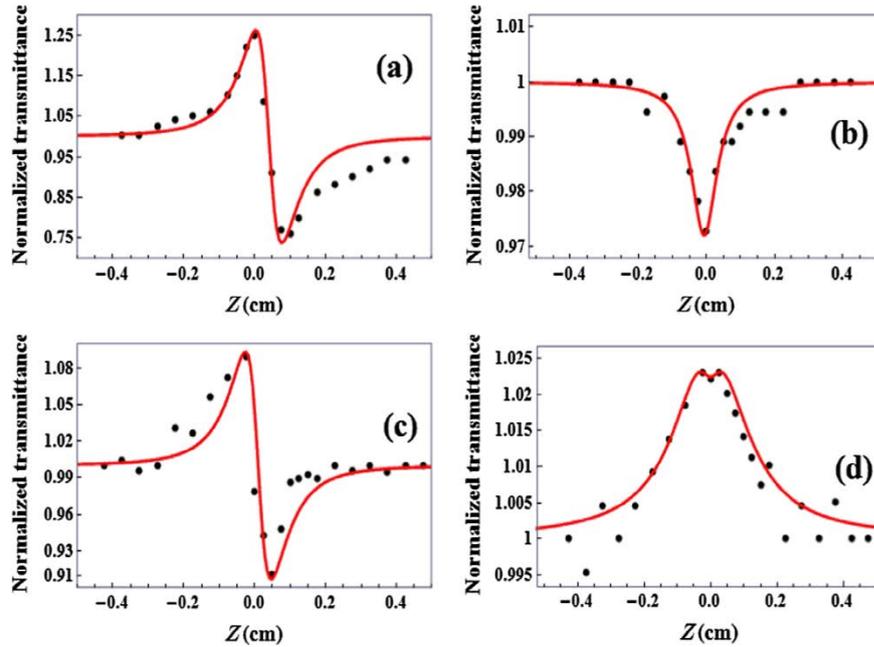


Рисунок 1.7 – Дефокусировка непрерывного лазерного излучения (532 нм, 29 мВт) нанокристаллов Ag_2S (a) и ZnS (c), проявление нелинейных абсорбционных свойства нанокристаллов Ag_2S (b) и ZnS (d).

По данным работы [48].

Vacuum

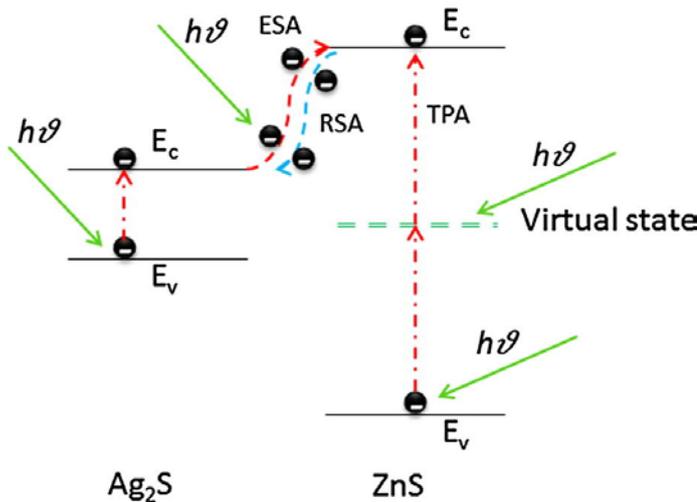


Рисунок 1.8 – Схема процессов обмена электронными возбуждениями, приводящих к усилению нелинейно-оптических свойств наночастиц $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$. По данным работы [48].

1.2.3 Нелинейно-оптические свойства гибридных наноструктур

Следующими важными объектами, нелинейно-оптические свойства которых представляют большой интерес, являются гибридные органико-неорганические наноструктуры [1-15]. Компонентами таких структур могут

быть органические красители, полупроводниковые КТ, плазмонные НЧ и т.д. Новые свойства таких соединений наиболее ярким образом проявляются в окрестности оптических резонансов плазмонных НЧ, пиков люминесценции красителей и полупроводниковых КТ [16]. Закономерности, демонстрирующие проявление взаимодействия компонентов гибридных ассоциатов в их нелинейно-оптических свойствах, представляет значительный интерес в силу различных практических приложений.

Авторы работы [8] наблюдали изменение нелинейно-оптического отклика в гибридных ассоциатах восстановленного оксида графена и НЧ Au, выращенных на его поверхности (рис. 1.9). Так в данных структурах на длине волны 532 нм зондирующего импульсного лазерного излучения (5 нс) меняется нелинейно - оптический отклик компонент с SA на RSA при ассоциации. По мнению авторов нелинейно-оптический отклик реализуется за счет переноса заряда от НЧ к пленке восстановленного оксида графена.

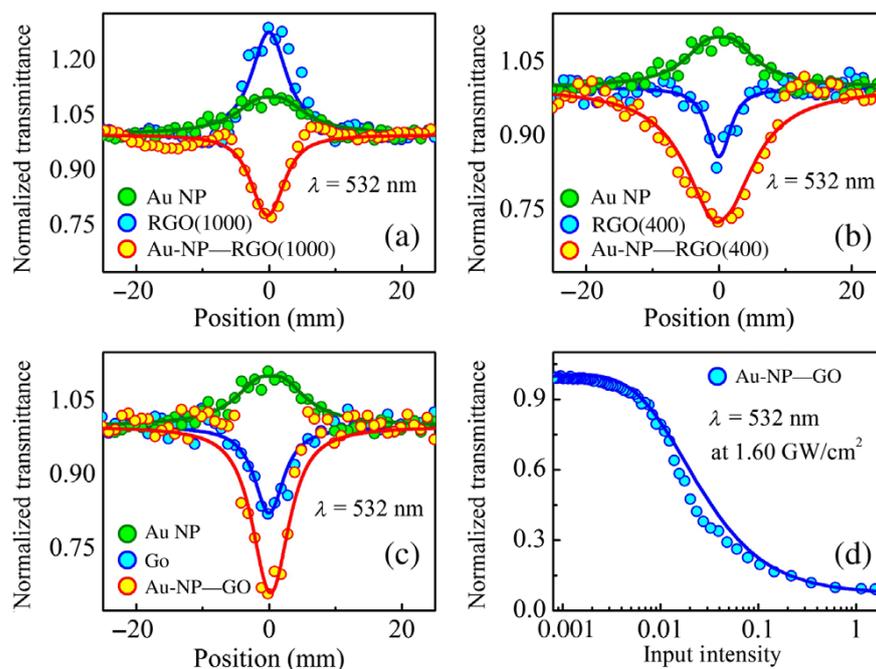


Рисунок 1.9 – Изменение нелинейно-оптического отклика RGO и НЧ Au с SA до RSA при гибридной ассоциации в поле наносекундных импульсов на длине волны 532 нм. По данным работы [8].

Наиболее часто рассматриваемая в литературе ситуация связана с анализом нелинейно - оптического отклика в ассоциатах НЧ серебра и золота

с красителями [30-33]. Рассмотрены ассоциаты НЧ металлов с молекулами Фентиазина, Метиленового Голубого, Уранина, Радомина 6Ж, бетацианина и др.

Для ассоциатов молекул Метиленового Голубого с НЧ золота найдено снижение порога наступления RSA и увеличение коэффициентов нелинейной рефракции в условиях действия непрерывного излучения твердотельного лазера с диодной накачкой с длиной волны 532 нм и мощностью 50 мВт [30]. В этой работе с помощью методики Z-сканирования наблюдали самофокусировку тепловой природы. Обнаруженное нелинейное поглощение отнесли к RSA в молекулах MB.

Симметричный провал в Z-скане, характерный для НЧ Au отнесен к RSA, что вызывает некоторые сомнения, тем более что не был рассмотрен вклад в наблюдаемую картину нелинейно-оптического отклика динамического рассеяния света [36,37,40,49]. Кроме того, в обсуждении результатов работы указывается о возможном влиянии процесса обмена электронными возбуждениями между компонентами ассоциатов. Таким образом, несмотря на заметные изменения нелинейно-оптического отклика, сопровождающие формирование гибридных ассоциатов, механизмы наблюдаемых нелинейностей остаются в значительной степени предположительными.

Усиление ограничения мощности наносекундных (7 нс) лазерных импульсов с длиной волны 532 нм получено при сопряжении фенотиазина с плазмонными наночастицами золота (рис. 1.10) [31]. Использован фотофизический метод синтеза гибридных наноструктур из Au НЧ средним размером 28 нм и молекул фенотиазина. В полученном композите наблюдалось заметное снижение интенсивности фотолюминесценции, что авторы связывали с фотопереносом электронов/энергии между компонентами. Увеличение провала в Z-скане композита по сравнению с исходными компонентами объясняется эффектом локального поля и обменом электронными возбуждениями.

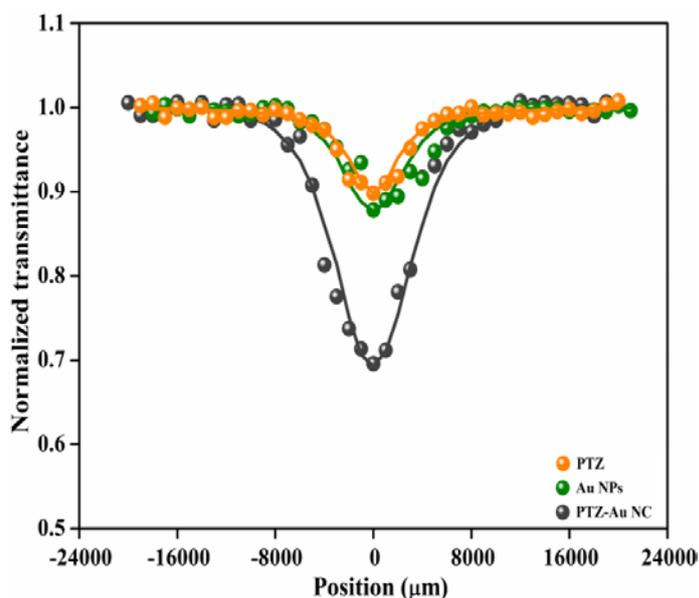


Рисунок 1.10 – Усиление нелинейно-абсорбционных свойств фенотиазина и золотых наночастиц в поле наносекундных импульсов на длине волны 532 нм при их ассоциации. По данным работы [31]

Работа [32] демонстрирует расщепление Раби и эффект Фано в спектре поглощения лазерного красителя IR-806 при ассоциации с золотыми наночилиндрами. Авторы относят данные эффекты к проявлениям плекситонной связи. Для такого гибридного ассоциата найдено усиление нелинейного поглощения на длине волны 532 нм.

С помощью нестационарной абсорбционной спектроскопии исследован нелинейно-оптический отклик резонансно связанных систем НЧ Ag-органический краситель (Уранин, Родамин 6Ж). Обнаружено, что наночастицы серебра, покрытые молекулами красителя, проявляют эффект Фано в спектрах экстинкции и одновременно с этим усиление коэффициента нелинейного поглощения, нелинейные изменения экстинкции по сравнению с исходными НЧ Ag [33].

Для ассоциатов на основе КТ круг исследований крайне мал. Интерес представляет работа [10], в которой обсуждается обнаруженное снижение порога наступления ограничения оптической мощности лазерного излучения на длине волны 532 нм при гибридной ассоциации КТ CdSe/ZnS (средний размер 3,4 нм) с молекулами фуллерена C₆₀ и перилена. Ассоциация данных материалов приводит к фотоиндуцированному переносу электронов и разделению зарядов на КТ, что в свою очередь, способствует ограничению оптической мощности (рис. 1.11).

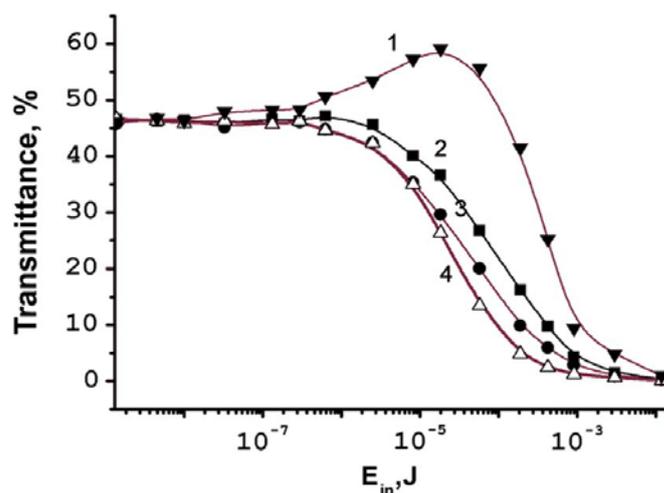


Рисунок 1.11 – Зависимость коэффициента пропускания раствора от энергии падающего излучения с $\lambda = 532$ нм. 1: КТ CdSe/ZnS; 2: $0,75C_{60}+0,25KT$; 3: C_{60} ; 4: $0,75C_{60}+0,25KT$ +перилен. По данным работы [10].

Выводы к первой главе.

Анализ современных литературных данных свидетельствует об актуальности исследования механизмов фотофизических процессов, определяющих нелинейно-оптические свойства в коллоидных полупроводниковых КТ и их гибридных ассоциатов с молекулами органических красителей. На данный момент имеются данные о нелинейно-оптических параметрах, таких как коэффициент нелинейного поглощения и коэффициент нелинейной рефракции для некоторых коллоидных КТ, фуллеренов и органических структур. Вместе с тем анализ литературы свидетельствует о следующих особенностях:

1. к настоящему времени не сложились универсальные механизмы формирования нелинейно-оптических свойств в коллоидных полупроводниковых квантовых точках;
2. отсутствует достаточный объем экспериментальных данных, позволяющих выделить основные условия и механизмы возникновения оптических нелинейностей при создании гибридных органо-неорганических наноструктур;
3. отсутствуют корреляции люминесцентных и абсорбционных свойств гибридных ассоциатов на основе квантовых точек с их нелинейно-оптическими свойствами;
4. при исследовании нелинейно-оптических свойств гибридных наноструктур не рассмотрен случай ассоциатов

полупроводниковых квантовых точек и органических молекул красителей.

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДИК И ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ

2.1 Метод Z-сканирования для исследования нелинейно-оптического отклика в выбранных объектах

Метод Z-сканирования впервые был предложен М. Sheik-Bahae [93]. Он применяется для исследования механизмов оптических нелинейностей и позволяет различать проявления нелинейной рефракции и нелинейного поглощения, включая насыщение поглощения, обратное насыщенное поглощение, двухфотонное поглощение [11,13-15,29,36,37,40,42,49,68,77,78,89,94-97].

Метод Z-сканирования состоит в перемещении исследуемого образца относительно фокальной плоскости собирающей линзы, вдоль оптической оси в положительном и отрицательном направлении z . Таким образом, образец подвергается воздействию гауссова пучка в условиях различной степени его фокусировки, в результате чего возможно нахождение в дальней зоне изменения оптической мощности на выходе из образца в зависимости от его положения относительно фокальной плоскости длиннофокусной линзы. В результате измеряют зависимость нормализованного пропускания, расположенного в поле излучения, прошедшего через собирающую линзу, от расстояния между фокальной плоскостью линзы и образцом. Нормализованное пропускание представляет собой отношение коэффициента пропускания образца $T(z)$ в данной точке сканирования с координатой z к линейному пропусканию, измеренному вдали от фокальной плоскости $T(z \rightarrow \infty)$, то есть в отсутствие нелинейно-оптического отклика:

$$T_{\text{норм}}(z) = \frac{T(z)}{T(z \rightarrow \infty)} \quad (2.1)$$

Такой подход позволяет найти механизмы оптических нелинейностей и вычислить нелинейно-оптические константы данного материала [93]. Он применим для анализа нелинейно-оптических свойств растворов красителей, полупроводников, суспензий наночастиц, коллоидных растворов и других сред.

Следует заметить, что помимо метода Z -сканирования для определения нелинейно-оптических параметров материалов, существуют методы, основанные на нелинейной интерферометрии, трех- и четырехволновом смешении волн, генерации гармоник, вращении эллипса поляризации, пробном пучке, искажении амплитудно-фазового профиля пучка и др. [134,135]. Однако основным недостатком этих методов является сложность и невозможность разделения вкладов от абсорбционных и рефракционных нелинейностей. Метод Z -сканирования прост в реализации и в большинстве случаев выигрывает в точности определения нелинейных постоянных материалов.

Принципиальная схема метода Z -сканирования представлена на рисунке 2.1. Исследуемый образец S перемещается вдоль оси Z и подвергается воздействию линейно-поляризованного излучения, собранного в гауссов пучок, который проходит через длиннофокусную линзу L . Интенсивность излучения на выходе из образца регистрируется фотоприемником $D2$ в дальней зоне как функция положения образца (координата Z) относительно фокальной плоскости Z_0 .

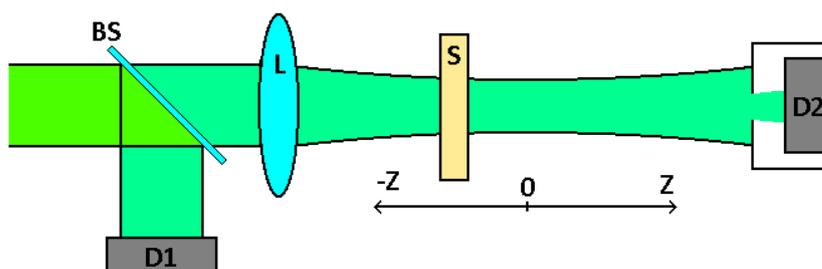


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема установки для Z -сканирования: $D1$, $D2$ – фотодетекторы, L – линза, BS – делитель пучка, S – образец.

Для минимизации флуктуаций плотности потока излучения используется дополнительный диод $D1$, на который отсекается часть лазерного излучения на выходе из источника с помощью светоделителя BS .

Прежде всего, рассмотрим, как профиль (Z -скан) связан с нелинейным преломлением и нелинейным поглощением образца. Используя гауссов лазерный пучок в геометрии, предполагающей жесткую фиксацию фокусирующей линзы, измеряют коэффициент пропускания нелинейной

средой лазерного излучения, детектируемого приемником за конечной апертурой, как функцию положения образца z по отношению к фокальной плоскости линзы. В случае материала с нелинейным преломлением и толщиной, меньшей, чем дифракционная длина сфокусированного луча (тонкая среда), образец работает как тонкая линза с переменным фокусным расстоянием. Запуск сканирования начинается с положения образца, значительно удаленного от фокуса (отрицательный z). В этом случае освещенность образца низкая и нелинейная рефракция не наблюдается. Следовательно, коэффициент пропускания, представляющий собой отношение D_2/D_1 (см схему на рис. 2.1) остается практически неизменным. При приближении образца к фокальной плоскости линзы интенсивность излучения увеличивается, приводя к самофокусировке в образце (рисунок 2.2). Отрицательная наведенная линза перед фокусом будет коллимировать пучок, что приведет к увеличению измеренного коэффициента пропускания.

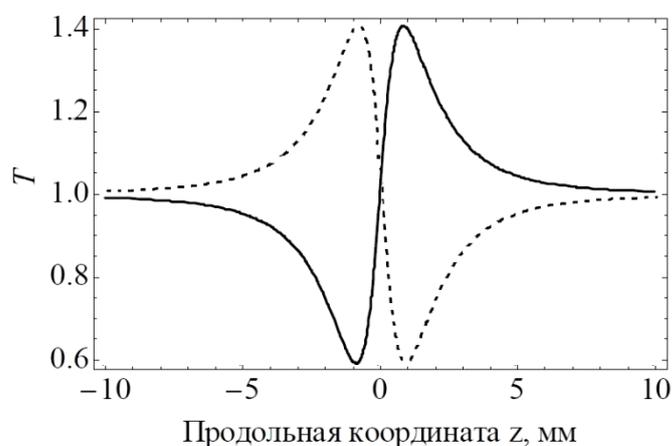


Рисунок 2.2 – Схематическое изображение z -скана в случае фокусировки $n > 0$ (сплошная кривая) и дефокусировки $n < 0$ (пунктирная кривая).

По мере сканирования нормализованного пропускания в направлении z и прохождения образцом фокальной плоскости линзы справа (положительная z) та же самофокусировка будет увеличивать расхождение луча. Расширение луча в апертуре приведет к снижению коэффициента пропускания. Его значение равно нулю, когда образец пересекает фокальную плоскость (рисунок 2.2). Это аналогично установке тонкой линзы в фокусе или рядом с ним, что даст минимальное изменение схемы дальнего поля луча. По мере удаления от фокуса Z -сканирование завершается, освещенность снова становится низкой, так как образец далек от фокуса и коэффициент пропускания становится зависящим линейно от интенсивности. Таким

образом, предфокальный максимум пропускания (пик) с последующим после прохождения фокальной плоскости минимумом пропускания (долина) демонстрируют в Z -скане отрицательную рефракционную нелинейность.

Положительное нелинейное преломление, следуя той же аналогии, рождает противоположную конфигурацию пика и долины. То есть знак нелинейного индекса сразу виден из формы Z -скана.

Проведенное рассмотрение выполнено для чисто преломляющей нелинейности при условии, что нет нелинейного поглощения (многофотонное поглощение, обратное насыщение поглощения, насыщение поглощения). Качественно многофотонное поглощение подавляет пик и увеличивает долину, в то время как насыщение производит противоположный эффект. Чувствительность к нелинейному преломлению достигается использованием апертуры. Удаление апертуры полностью исключает эффекты, связанные с нелинейным преломлением. В этом случае Z -скан будет чувствителен к нелинейному поглощению. Из двух Z -сканов с диафрагмой и без можно отдельно определять, как нелинейное поглощение, так и нелинейное преломление.

Различают две вариации данного метода, с открытой апертурой (ОА) и с закрытой (СА). В случае ОА регистрируется все прошедшее излучение через образец и зависимость нормализованного пропускания образца как функция Z позволяет определять нелинейные абсорбционные свойства исследуемых материалов. В этом случае будет либо нарастание пропускания рисунок 2.3 (сплошная линия), что в случае симметрии относительно фокальной плоскости кривой Z -скана будет свидетельствовать о насыщении поглощения в образце (реализация данного механизма описана в 1 главе). В случае обратной картины, т.е. провала относительно фокальной плоскости в кривой Z -скана рисунок 2.3 (пунктирная линия), зависимость пропускания от координаты Z будет свидетельствовать о реализации механизма ограничения мощности, осуществление которого возможно в результате двухфотонного или многофотонного поглощения, либо вследствие обратного насыщения поглощения, либо индуцированного рассеяния.

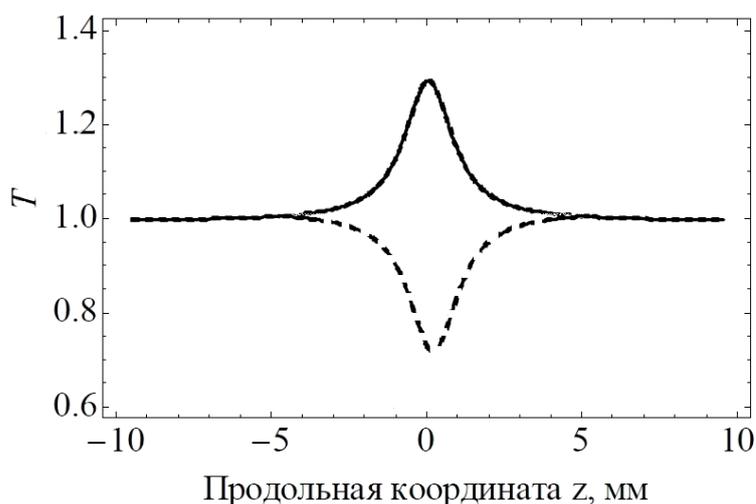


Рисунок 2.3 –
Схематическое
изображение z-скана в
случае насыщенного
поглощения (сплошная
кривая) и обратного
насыщенного
поглощения
(пунктирная кривая).

Геометрия установки с закрытой апертурой используется для определения нелинейных рефракционных свойств образца, в данном случае перед фотоприемником D2 (рис. 2.1), устанавливается ограничивающая диафрагма, пропускающая в идеальном случае только 3% излучения, падающего на образец вдали от фокальной плоскости. За счет реализации фокусировки ($\gamma > 0$) или дефокусировки ($\gamma < 0$) в образце под действием света и в отсутствии мешающих в данном случае абсорбционных эффектов, возможно наблюдать картину Z-скана, изображенную на рисунке 2.2.

Когда нелинейная рефракция проявляется совместно с нелинейным поглощением в исследуемом материале, кривая пропускания для Z-сканирования с СА обычно имеет уменьшенный пик/впадину и усиленную впадину/пик относительно оси абсцисс на графике. Однако, при достижении определенного уровня нелинейного поглощения относительно нелинейного преломления материала сигнал от нелинейного поглощения не позволит корректно определять нелинейную рефракцию.

Наряду с приведенным качественным рассмотрением метода Z-сканирования необходимо обратить внимание на то, что он позволяет определять параметры оптических нелинейностей, прежде всего действительную и мнимую части восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)}$, включая величину и знак нелинейной рефракции и поглощения. Этот формализм предложен в работах Sheik-Bahaе и мы приведем основные соотношения, демонстрирующие взаимосвязь измеряемых в рамках Z-сканирования параметров с основными характеристиками нелинейно-

оптического отклика: коэффициентами нелинейного преломления, нелинейного поглощения и насыщенного поглощения [93].

Метод Z-сканирования базируется на использовании в оптической схеме установки, приведенной на рисунке 2.1, гауссова пучка, который проходит сначала через длиннофокусную линзу и приобретает за счет этого заметную расходимость. Задавая, таким образом, начальную кривизну пучка, запишем выражение для напряженности электрического поля в апертуре для TEM₀₀ моды, распространяющейся в направлении + z, в виде:

$$E(r, z, t) = E_0(t) \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp\left(-ikz - \frac{r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} + i\phi(z, t)\right) \quad (2.2)$$

Здесь $E_0(t)$ - амплитудное значение напряженности электрического поля лазерного импульса в фокусе, $r^2 = x^2 + y^2$. В случае гауссова пучка поле имеет, соответственно, гауссово распределение во всех плоскостях. При этом ключевой параметр, который изменяется по мере распространения пучка – ширина (радиус) пучка, который имеет вид:

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{2z}{k\omega_0^2} \right)^2 \right] \quad (2.3)$$

где ω_0 - минимально достижимый радиус пучка или радиус перетяжки, представляющий собой расстояние от оси пучка, на котором напряженность поля уменьшается в e раз, k - величина волнового вектора. В плоскости расположения ω_0 , фазовый фронт является плоским. В общем случае радиус кривизны волнового фронта $R(z)$ имеет вид:

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{k\omega_0^2}{2z} \right)^2 \right] \quad (2.4)$$

В данном случае применяется дифракционная длина пучка или рэлеевская длина $z_0 = \frac{k\omega_0^2}{2} = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}$ (2.5), описывающая его расходимость. Иными словами, это глубина резкости пучка. Иногда называется параметром конфокальности.

Наличие в выражении для электрического поля гауссова пучка под знаком экспоненты слагаемого $\frac{ikr^2}{2R_m}$ говорит об отставании световых колебаний по фазе на периферии расходящегося пучка, вследствие наличия у волнового фронта определенной кривизны.

Параметр $\phi(z, t)$ под знаком экспоненты отражает радиально равномерное изменение фазы. При этом применяется приближение медленно меняющейся огибающей, а все другие фазовые изменения, однородные по r , игнорируются. Комплексный фазовый сдвиг $\phi = \arctg\left(\frac{\lambda z}{\pi\omega_0^2}\right)$ тем больше, чем больше z и чем меньше ω_0 , предельно не превышает $\frac{\pi}{2}$.

Еще один важный параметр, характеризующий свойства гауссова пучка, - угол расходимости гауссова пучка на заметном расстоянии z . Он определяется как:

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{\omega_0}{z_0} = \frac{\lambda}{\pi\omega_0} = \frac{2}{k\omega_0} \quad (2.6)$$

Для длиннофокусной линзы (слабо расходящегося пучка): $\operatorname{tg}\theta \propto \theta$

$$\theta = \frac{\lambda}{\pi\omega_0} = \frac{2}{k\omega_0} \quad (2.7) \text{ -расходимость гауссова пучка – угол дифракции}$$

основной моды в дальней зоне.

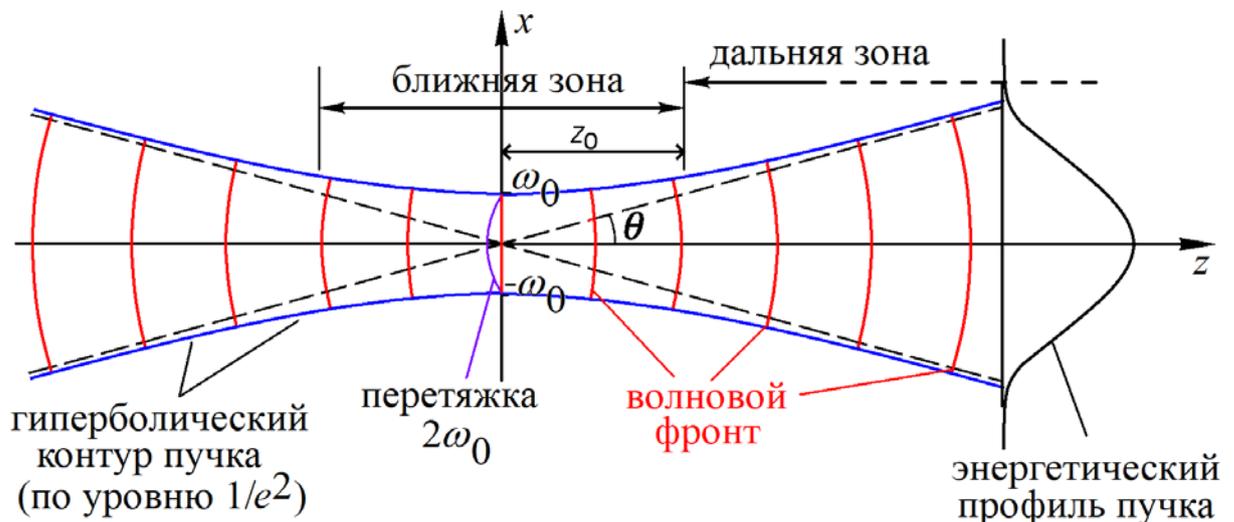


Рисунок 2.4 – Схема гауссова пучка. Границы и волновые поверхности.

Сложное электрическое поле гауссова пучка, вышедшего из образца, содержит в себе нелинейные фазовые искажения:

$$E_e(r, z, t) = E(r, z, t) \exp\left(-\frac{\alpha L}{2}\right) \exp(i\Delta\phi(z, r, t)) \quad (2.8)$$

Здесь $E(z, r)$ - электрическое поле для гауссова пучка до падения на образец, распространяющегося в направлении $+z$, $\Delta\phi(z, r, t)$ - фазовый сдвиг на выходе с поверхности образца, который зависит от радиальной координаты в заданном положении образца z :

$$\Delta\phi(z, r, t) = \Delta\phi_0(z, t) \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right) \quad (2.9)$$

В этом выражении изменение фазы в результате нелинейного самовоздействия лазерного пучка записывают в виде:

$$\Delta\phi_0(z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + z^2/z_0^2} \quad (2.10)$$

где $\Delta\Phi_0(t) = k\Delta n_0(t)L_{eff}$ - максимальный фазовый сдвиг по оси в фокусе ($z=0$), определяющийся эффективной длиной образца $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$, связанной с толщиной кюветы (пленки, слоя и т.п) - L и линейным коэффициентом однофотонного поглощения α , а также нелинейной добавкой к показателю преломления $\Delta n_0 = \gamma I_0(t)$, наведенному лазерным излучением, определяемая через $I_0(t)$ - осевая интенсивность в фокусе (то есть $z=0$).

Фазовый сдвиг на выходе с поверхности образца раскладывают в ряд Тейлора, тем самым представляют сложное электрическое поле в плоскости на выходе из образца в виде суммы гауссовых пучков через [93]:

$$\exp(\Delta\phi(z, r, t)) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} \exp\left(-\frac{2mr^2}{\omega^2}\right) \quad (2.11)$$

$$E_a(r, t) = E(z, r=0, t) \exp\left(-\frac{\alpha L}{2}\right) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} \frac{\omega_{m0}}{\omega_m} \times \\ \times \exp\left(-\frac{r^2}{\omega_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m\right)$$

Если длина образца достаточно мала настолько, что изменением диаметра пучка в образце из-за дифракции или нелинейного преломления можно пренебречь, среда рассматривается как «тонкий» образец и в этом случае процесс рефракции упоминается как «внешнее самовоздействие». Другими словами, если длина образца меньше конфокального параметра пучка и если изменение фазы в поле, вызванное нелинейным взаимодействием, не преобразуется в изменение амплитуды в образце, то образец считается тонким.

Учитывая, что образец является тонким, в приближении медленно меняющейся огибающей, разделяют волновое уравнение на уравнение для фазы и уравнение для интенсивности (амплитуды) [93]:

$$\frac{d\Delta\varphi}{dz'} = \Delta n(I)k \quad (2.12)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I \quad (2.13)$$

где z' - глубина распространения излучения в образце, Δn - изменение показателя преломления, k - величина волнового вектора и $\alpha(I)$ - в общем случае включает линейный и нелинейный коэффициенты поглощения. Обращаем внимание на то, что z' не следует путать с положением z образца.

Методика Z-сканирования использует гауссов лазерный пучок в геометрии, предполагающей жесткую фиксацию фокусирующей линзы. Измеряют коэффициент пропускания нелинейной средой лазерного излучения, детектируемого приемником за конечной апертурой, как функции положения образца z по отношению к фокальной плоскости линзы, используемой в схеме.

Заклученная в апертуру мощность вычисляется путем пространственного интегрирования интенсивности пучка $|E_a(r, t)|^2$ в пределах радиуса апертуры r_a :

$$P_T(\Delta\Phi_0(t)) = 2\pi \int_0^{r_a} |E_a(r, t)|^2 r dr \quad (2.14)$$

В методике Z-сканирования удобно использовать *нормализованное пропускание* $T(z)$, которое имеет вид:

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T(\Delta\Phi_0(t))dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t)dt} \quad (2.15)$$

где

$$P_i(t) = \pi\omega_0^2 \frac{I(t)}{2} \quad (2.16)$$

значение падающей на образец мощности лазерного импульса.

$$S = 1 - \exp\left(-\frac{2r_a^2}{\omega_a^2}\right) \quad (2.17)$$

- линейный коэффициент пропускания апертуры с радиусом пучка на апертуре в линейном режиме распространения ω^2 .

Ниже кратко рассмотрим, как профиль (Z-scan) связан с нелинейным преломлением и нелинейным поглощением образца. Для нелинейно-оптического материала его коэффициент нелинейного преломления γ и коэффициент нелинейного поглощения β определяются в работе М. Sheik-Bahae [93] как:

$$n(I) = n_0 + \gamma I = n_0 + \frac{n_2}{2} |E^2| \quad (2.18)$$

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \quad (2.19)$$

где n_0 – коэффициент линейного преломления, n_2 (esu) или γ ($\text{см}^2 \text{Вт}^{-1}$) – нелинейные индексы преломления, связанные друг с другом как

$$n_2(\text{esu}) = \frac{cn_0}{40\pi} \gamma \left(\frac{\text{м}^2}{\text{Вт}}\right) \quad (2.20)$$

E – напряженность электрического поля (СГС), а I – освещенность (МКС), которую создает лазерный луч внутри образца, c (м/с) – скорость света в вакууме. α_0 – коэффициент линейного поглощения, I – интенсивность света.

Мнимая и реальная части восприимчивости третьего порядка

$$\text{Im } \chi^{(3)} = n_0^2 c^2 \varepsilon_0 \beta / \omega \quad (2.21)$$

$$\text{Re } \chi^{(3)} = 2n_0^2 \varepsilon_0 c \gamma \quad (2.22)$$

Здесь c - скорость света в $\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$, ω - частота лазерного излучения в с^{-1} , β - коэффициент нелинейного поглощения в $\text{см}\cdot\text{Вт}^{-1}$ и n - линейный показатель преломления среды.

Величина нормализованного пропускания для случая двухфотонного поглощения связана с β и имеет вид [93]:

$$T(z, S = 1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}q(z, 0)} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln[1 + q(z, 0)e^{-\tau^2}] d\tau \quad (2.23)$$

где $q = \beta I_0 L_{eff} / [1 + z^2/z_0^2]$, $z_0 = 0.5k\gamma_0^2 = 0.5b$ - рэлеевская длина перетяжки, где b - конфокальный параметр сфокусированного излучения, $k = 2\pi/\lambda$ - волновое число, γ_0 - радиус пучка на уровне $1/e^2$ пространственного распределения интенсивности в фокальной плоскости, λ - длина волны зондирующего излучения, I_0 - интенсивность лазерного излучения в фокальной плоскости, $L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$ - эффективная длина образца, α_0 - линейный коэффициент поглощения, и L - толщина образца.

Если $|q| < 1$ в перетяжке, коэффициент нормализованного пропускания представляется в виде ряда:

$$T(z, S = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q(z, 0)]^m}{(1+m)^{3/2}} \quad (2.24)$$

Ограничиваясь двумя первыми слагаемыми ряда, зависимость коэффициента нормализованного пропускания образца от его положения относительно фокальной плоскости линзы геометрии с открытой апертурой (АО) при $S = 1$:

$$T_{OA}(z) = 1 - \frac{\beta I_0(t)L}{2\sqrt{2}(1+x^2)} \quad (2.25)$$

где $x = z/z_0$.

Для аналогичной зависимости коэффициента нормализованного пропускания образца $T(z)$ в геометрии с закрытой диафрагмой или апертурой (СА) при $S < 1$:

$$T_{CA}(z) = 1 + \frac{4x\Delta\phi_0(1-S)^{0.25}}{(1+x^2)(9+x^2)} \quad (2.26)$$

Нормализованное пропускание (2.25) в случае нелинейного поглощения для схемы с открытой диафрагмой (АО), представляет собой первых два слагаемых ряда Тейлора от функции вида $\ln(1+x)/x$ и может быть представлено в виде [93]:

$$T(z) = q^{-1} \ln(1 + q) \quad (2.27)$$

Данное выражение удобно использовать для определения β в отсутствие нелинейной рефракции.

Для случая SA в простой двухуровневой системе свет возбуждает молекулы, что вызывает изменение заселенности на основном уровне. Простейшая феноменологическая модель рассматривает SA с точки зрения истощения концентрации основного состояния за счет высокого потока излучения и описывается соотношением [75]:

$$\alpha(z) = \alpha_0 / (1 + I(z)/I_{sat}) \quad (2.28)$$

где $\alpha(z)$ - переменный коэффициент поглощения вдоль оси Z , $I(z)$ и I_{sat} соответствуют интенсивности лазерного излучения и интенсивности насыщения.

Для определения интенсивности насыщения I_{sat} при SA используют уравнение для двухуровневой системы [136]:

$$T_{SA}(z) = 1 + \frac{I_0}{I_{sat} (1 + x^2)} \quad (2.29)$$

где I_{SAT} интенсивность насыщения для данного процесса.

В случае, конкуренции SA и RSA/TPA для аппроксимирования Z-сканов используют произведение приведенных выше двух уравнений [137]:

$$T_{SA,TPA(RSA)}(z) = (q^{-1} \ln(1 + q)) \times \left(1 + \frac{I_0}{I_{sat} (1 + x^2)} \right) \quad (2.30)$$

В случае Z-сканирования в геометрии с закрытой апертурой (СА), в которой входной лазерный луч с гауссовым профилем распространяется вдоль оси Z и фокусируется линзой на тонкий образец с малой апертурой нормализованный коэффициент пропускания T может содержать одновременно вклад от нелинейного преломления и нелинейного поглощения [137,138]:

$$T = 1 + \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Phi - \frac{2(x^2 + 3)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Psi \quad (2.31)$$

где $\Delta\Phi = k\gamma I_0 L_{\text{eff}}$, $\Delta\Psi = \beta I_0 L_{\text{eff}}/2$, здесь $\Delta\Phi$ и $\Delta\Psi$ – нелинейные фазовые сдвиги из-за нелинейного преломления и нелинейного поглощения соответственно.

Эта формула как раз лежит в основе определения коэффициентов нелинейного поглощения β и показателя нелинейной рефракции γ и оценки величины нелинейной восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)}$ при аппроксимации Z-сканов.

2.2 Описание экспериментальной установки метода Z-сканирования

Блок-схема установки с ограничивающей апертурой изображена на рисунке 2.5 (а). В отдельных случаях, в которых необходимо выделить вклад индуцированного рассеяния в нелинейно-оптический отклик исследуемого образца, используют дополнительный фотодиод PD3 (рисунок 2.5 (б)), установленный под некоторым углом к оптической оси установки, который регистрирует сигнал с максимумом в точке z_0 , при прохождении образца через фокальную плоскость.

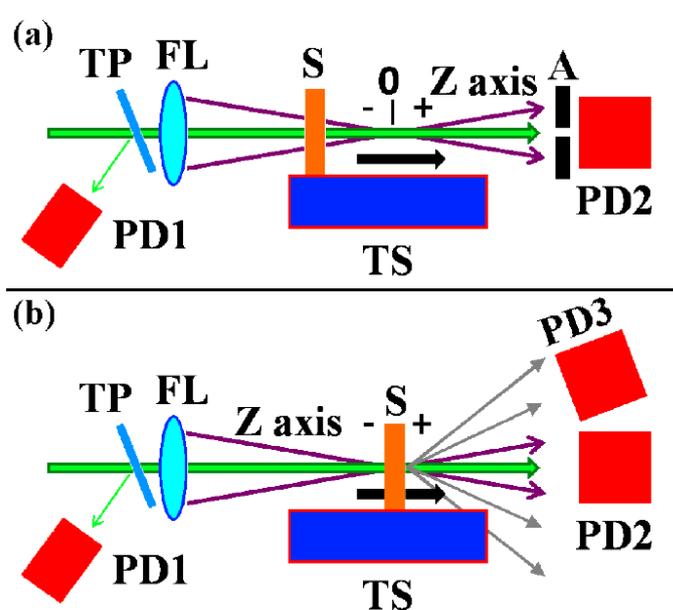


Рисунок 2.5 – Схема Z – сканирования для случаев: (а) распространения сфокусированного интенсивного излучения через исследуемую нелинейную самофокусирующую среду в схеме с ограничивающей диафрагмой и (б) в схеме с открытой апертурой (без ограничивающей диафрагмы) с возможностью контроля вклада от динамического рассеяния (фотодетектор PD3 расположен под углом к оптической оси основной схемы).

В случае использования геометрии с закрытой апертурой возможно проявление помимо рефракции нелинейного поглощения. Невеликов вклад от нелинейного поглощения в рефракционную картину возможно получив отношение Z-скана в закрытой апертуре к Z-скану в открытой апертуре (когда невозможна регистрация нелинейной рефракции).

Экспериментальная установка Z-сканирования представляет собой автоматизированный лазерный комплекс [108,139], блок-схема которого представлена на рисунке 2.6. Все исследования выполняли на второй гармонике (532 нм) YAG:Nd³⁺-лазера (LS-2132UTF, LOTIS ТП), длительность импульсов которого составляла 10 нс, частота повторения 1 Гц. Излучение лазера фокусировали линзой с $f = 310$ мм. Диаметр перетяжки пучка в фокальной плоскости равнялся 70 мкм. Данный комплекс управлялся компьютером.

С помощью диэлектрических зеркал (4), позволяющих точно юстировать направление лазерного луча вдоль оси Z, излучение направляли на собирающую линзу (5), с фокусным расстоянием 310 мм. Образцы (8) перемещались вдоль оптической оси Z, проходя фокальную плоскость от линзы к фотодиоду ФД1 (ФД-24к) (6), при помощи моторизованного линейного транслятора (микрометрическая подвижка) 8MT50-200BS1-MEn1 (Standa) (7), управляемого компьютером (9).

Для устранения вклада флуктуаций импульсного лазерного излучения ~ 10 %, использовали второй фотодиод ФД2 (ФД-24к) (6), на который с помощью светоделительной пластины (3), отсекалась часть излучения. Сигнал с обоих фотодиодов в режиме реального времени регистрировался осциллографом и передавался на компьютер. На компьютере в режиме реального времени происходила нормировка сигнала с ФД1 на сигнал с ФД2 для устранения влияния нестабильности по энергии лазерных импульсов на экспериментальные результаты. Энергия лазерных импульсов варьировалась при помощи нейтральных светофильтров (2).

Для реализации геометрии с закрытой апертурой использовали диафрагму с отверстием, пропускающим лишь $\sim 5\%$ лазерного излучения прошедшего через образец. На расстоянии 100 см от зоны фокусировки

устанавливалась диафрагма диаметром 1 мм (т.н. схема с ограничивающей диафрагмой), пропускавшая $\sim 5\%$ лазерного излучения. За диафрагмой помещали фотодиод ФД1 (6), сигнал с которого также направлялся в осциллограф GW Instek GDS-73254.

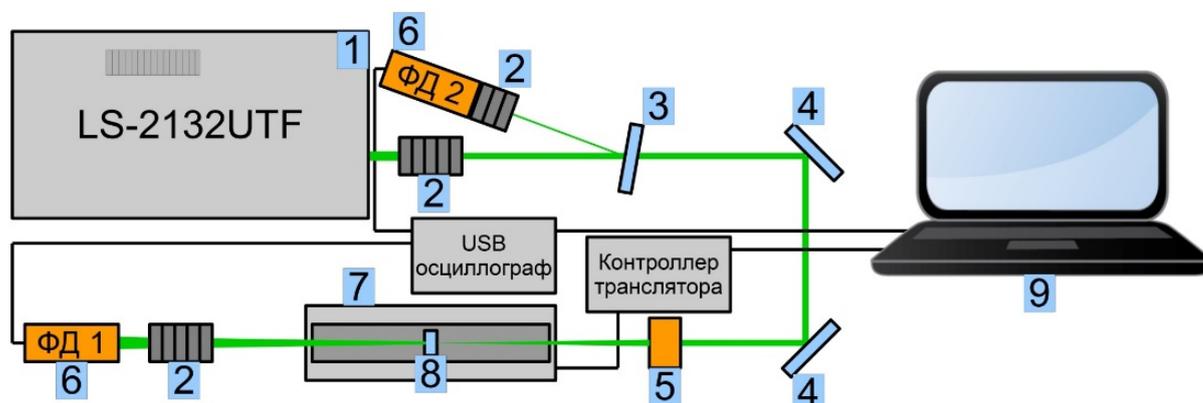


Рисунок. 2.6 – Схема установки для Z сканирования: 1-лазер (LS-2132UTF, LOTIS II), 2-наборы светофильтров, 3-светоделитель, 4-диэлектрические зеркала, 5-линза $f=310$ mm, 6-фотодиоды ФД-24К, 7-линейный транслятор 8MT50-200BS1-MEn1 (Standa), 8-образец, 9-ПК.

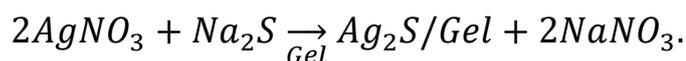
Процесс регистрации сигналов с фотодиодов и измерения нормализованного пропускания образцов происходил следующим образом. Вначале запускалось перемещение кварцевой кюветы с образцом, с фиксированной скоростью. Координата по оси Z фиксировалась из показаний энкодера на линейном трансляторе. Данные с фотодиодов регистрировали компьютером с помощью осциллографа GW Instek GDS-73254. При появлении импульса на ФД2, использовавшегося в качестве триггера, происходила запись обоих импульсов. Далее программа определяла амплитуду импульсов и выводила значения на экран в виде точки, соответствующей нормализованному пропусканию в данной точке оси Z путем деления значений, полученных с первого фотодиода на значения, зарегистрированные вторым фотодиодом. Таким образом, в режиме реального времени наблюдали те или иные изменения нормализованного пропускания образцов. После завершения сканирования данные копировались в табличный процессор, где номеру импульса сопоставлялась координата по оси Z. Начальное значение Z-сканирования нормировалось на единицу.

Установка Z-сканирования была откалибрована с использованием CS₂, кювета с дисульфидом серебра помещалась вместо образца. Полученный Z-скан аппроксимировался зависимостью (2.31), что позволяло определить радиус перетяжки пучка (35 мкм) в фокальной плоскости собирающей линзы на основе известных значений нелинейно-оптических параметров CS₂ [93].

2.3 Методики синтеза коллоидных квантовых точек Ag₂S, CdS, Cd_{0.5}Zn_{0.5}S

Коллоидные КТ Ag₂S, CdS, Cd_{0.5}Zn_{0.5}S синтезировали в рамках водного синтеза с использованием тиогликолевой кислоты (TGA) в качестве органического лиганда, играющего роль пассиватора интерфейсов, и/или инертной фотографической желатины (Gel) в качестве полимерной матрицы.

Для синтеза коллоидных КТ Ag₂S/Gel реализовали следующий подход: в 100 мл дистиллированной воды отдельно растворяли прекурсоры AgNO₃ и Na₂S и вносили их в реактор с помощью перистальтического насоса Peripump-5186, содержащий 200 мл дистиллированной воды и 2% фотографической желатины по массе при температуре 70°C, при постоянном перемешивании. После завершения внесения прекурсоров в реакторе поднимали температуру до 90°C и приготовленную смесь при постоянном перемешивании выдерживали в течении 3 часов для уменьшения дисперсии по размеру КТ и уменьшения концентрации дефектов в кристаллической структуре. Сульфид серебра образовывался в соответствии с реакцией:



В данном подходе желатина снижала скорость поступления прекурсоров к зародышу, ограничивая тем самым, скорость роста нанокристаллов, а также препятствовала агломерации нанокристаллов. Очистку от продуктов реакции осуществляли путем промывки полученных золь в дистиллированной холодной воде. В итоге получали оптически однородный раствор нанокристаллов Ag₂S/Gel стабилизированных желатиной.

Для синтеза этих, а также перечисленных ниже образцов использовали оригинальную установку (рисунок 2.7), включающую термостатируемый

реактор, термостат LT-105P и систему контролируемого введения реагентов - перистальтического насоса Peripump-5186 и pH-метр 673M.

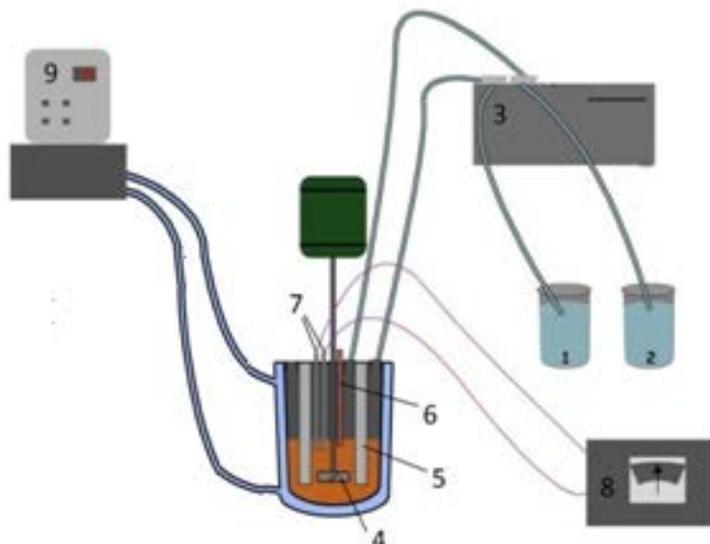
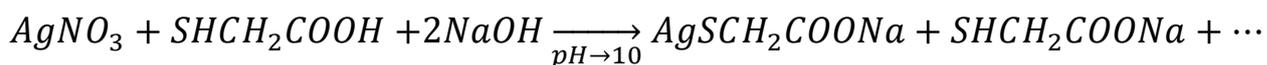


Рисунок 2.7 – Схема установки синтеза коллоидных КТ: 1 и 2 – емкости для прекурсоров, 3 – перистальтический насос, 4 – мешалка, 5 – отражатели, 6 – термометр, 7 – электроды, 8 – pH-метр; 9 – термостат.

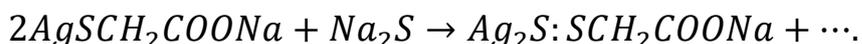
Коллоидные КТ Ag_2S , покрытые молекулами TGA, синтезировали несколькими способами. Так, в первом варианте синтеза КТ Ag_2S/TGA (тип I) основным источником серы была только TGA, также осуществляющая функции лиганда. В синтезе использовали раствор прекурсора Ag^+/TGA , полученный смешением водных растворов $AgNO_3$ и TGA. Нитрат серебра растворяли в воде (200 мл) и добавляли водный раствор TGA. Получался белый мутный раствор прекурсора Ag^+/TGA , показатель pH которого корректировали до 10 с помощью 0.1 молярного раствора NaOH:



Прекурсор $AgSCH_2COONa$ неустойчив и при 30 °C (температура кристаллизации) разлагается с выделением сульфида серебра. Ограничение скорости роста нанокристаллов обусловлено медленным разложением прекурсора серебра. Молярное соотношение $[AgNO_3]: [TGA]$ составляло 1:1.

Второй вариант синтеза КТ Ag_2S/TGA (тип II) аналогичен предыдущему за исключением корректировки pH раствора прекурсора до 11 с помощью 0.1 молярного раствора NaOH.

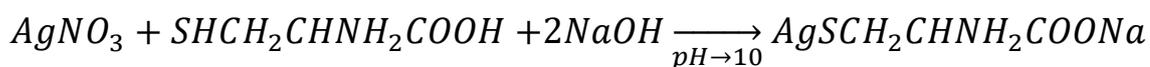
Третий вариант синтеза КТ Ag_2S/TGA (тип III) предполагал использование дополнительного источника серы Na_2S , помимо TGA. 50 мл водного раствора Na_2S добавляли в приготовленный раствор прекурсора Ag^+/TGA при постоянном перемешивании так, что молярное соотношение $[AgNO_3]:[TGA]:[Na_2S]$ составляло 2:2:1. Здесь ионы серы, образующиеся в результате диссоциации растворённого сульфида натрия, частично заменяли остаток TGA с образованием сульфида серебра:



КТ Ag_2S/TGA (тип III) подвергали термообработке при 60 °C в течении 30 минут, что позволило увеличить средний размер КТ по ансамблю до 2.5 нм КТ Ag_2S/TGA (тип IV). Последующая термообработка (180 минут) привела к увеличению среднего размера КТ до 2.9 нм (КТ Ag_2S/TGA (тип V)). В коллоидный раствор КТ Ag_2S/TGA (тип IV) дополнительно вносили 1% раствор фотографической желатины (КТ Ag_2S/TGA (тип VI)).

Коллоидные растворы КТ, покрытые TGA, очищали от продуктов реакции осаживанием ацетоном в соотношении 1/1 и центрифугированием. Процедуру очистки повторяли несколько раз. pH конечного раствора составлял 8.

Ещё один вариант синтеза предполагал использование в качестве покрывающей молекулы аминокислоту L-цистеин (L-cys). Метод синтеза полностью аналогичен предыдущему и заключался в смешивании водных растворов $AgNO_3$ и L-Cys в молярных соотношениях 1:2 с последующим доведением уровня pH также до 10. Далее полученную смесь нагревали до 95 °C при постоянном перемешивании и выдерживали 2 часа. В данном синтезе L-Cys выступал одновременно пассиватором и источником серы. Реакция получения прекурсора и КТ:



и

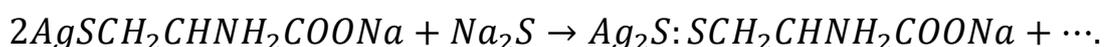


Таблица 2.1 – Количества использованных реагентов при синтезе нанокристаллов

образец	d, нм	Источник металла, г	Na ₂ S, г	TGA (L-cys), г	pH	Gel, г	H ₂ O, мл
Ag ₂ S/Gel	3.2	AgNO ₃ 0.262	0.180	-	8	4	200
Ag ₂ S/TGA тип I	2.0	AgNO ₃ 0.175	-	0.093	10	-	100
Ag ₂ S/TGA тип II	1.5	AgNO ₃ 0.175	-	0.093	11	-	100
Ag ₂ S/TGA тип III	1.8	AgNO ₃ 0.262	0.180	0.093	10	-	200
Ag ₂ S/TGA тип IV (Ag ₂ S/TGA III + 30 мин при 60 °C)	2.5	AgNO ₃ 0.262	0.180	0.093	10	-	200
Ag ₂ S/TGA тип V (Ag ₂ S/TGA III + 180 мин при 60 °C)	2.9	AgNO ₃ 0.262	0.180	0.093	10	-	200
Ag ₂ S/TGA тип VI (Ag ₂ S/TGA IV + 1% Gel)	2.5	AgNO ₃ 0.262	0.180	0.093	10	-	200
Ag ₂ S/L-cys	1.7	AgNO ₃ 0.170	-	L-cys 0.242	10	-	200
CdS/TGA	2.4	Cd(NO ₃) ₂	0.297	0.184	8	-	100
Cd _{0.5} Zn _{0.5} S/TGA	1.9	Cd(NO ₃) ₂ Zn(NO ₃) ₂	0.154 0.148	0.184	8	-	100

Водный синтез КТ CdS/TGA и Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/TGA аналогичен случаю сульфида серебра. Он основан на получении растворов прекурсоров Cd²⁺/TGA (Cd²⁺/TGA + Zn²⁺/TGA в необходимом соотношении) и последующем смешивании при pH = 7 с раствором сульфида натрия Na₂S. Кристаллизацию осуществляли при комнатной температуре.

2.4 Структурные свойства коллоидных квантовых точек Ag₂S, CdS, Cd_{0.5}Zn_{0.5}S [139,147]

Контроль и аттестацию синтезированных образцов КТ CdS, Cd_{0.5}Zn_{0.5}S, Ag₂S осуществляли с помощью просвечивающего электронного микроскопа

Libra 120 (CarlZeiss, Германия) с ускоряющим напряжением 120 кВ, разрешающая способность которого ~ 0.34 нм (ЦКП ФГБОУ ВО «ВГУ»). Анализ ПЭМ изображений позволил получить дисперсию размеров частиц в ансамбле и определить средний размер наночастиц. Фазовый состав исследуемых образцов определяли методом рентгеновской дифракции, результаты получены на дифрактометре ARLX'TRA (Швейцария), исследования выполнялись на излучении $K\alpha_1$ линии меди (1.54056 \AA).

Анализ ПЭМ изображений (рисунок 2.8) КТ Ag_2S показывает формирование ансамблей нанокристаллов со средним размером около 2.0 нм и низкой дисперсией 10–15% в рамках первого подхода к синтезу (тип 1). Ансамбли нанокристаллов с размерами 1.5 нм получены в рамках второго подхода к синтезу ($\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA II}$) в результате повышения уровня pH до 11.

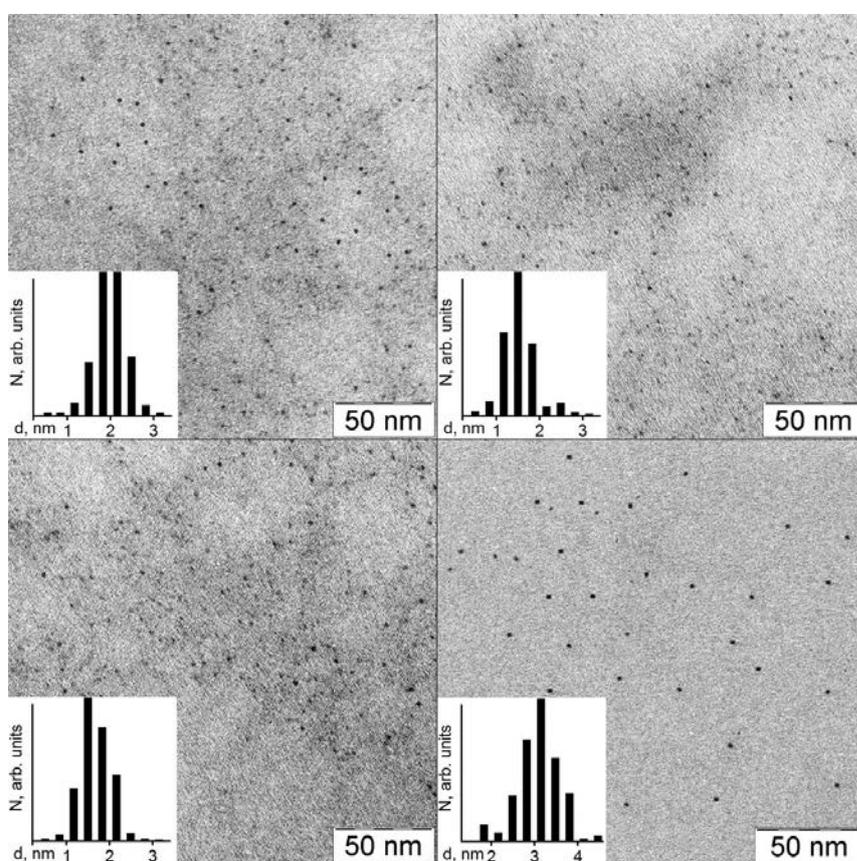
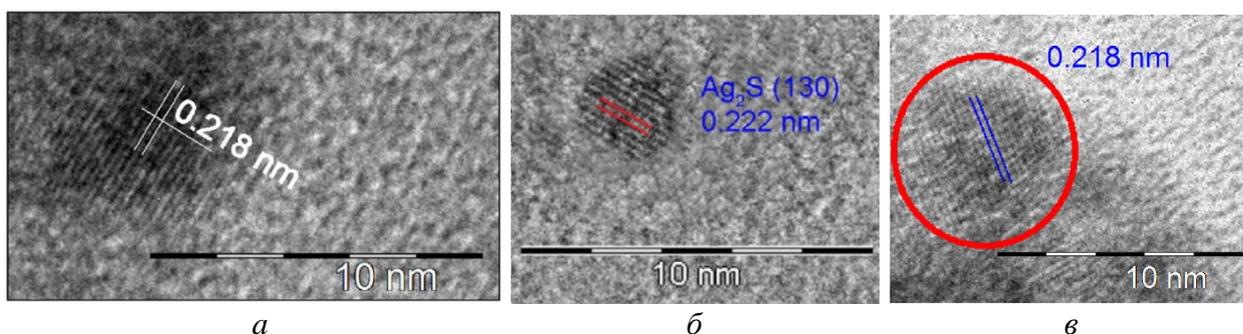


Рисунок 2.8 – ПЭМ изображения КТ: $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ тип 1 (а), КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ тип 2 (б), КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ тип 3 (в) и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ (д). На вставках гистограммы распределения по размерам КТ Ag_2S , полученные в результате обработки ПЭМ изображений [139]

Образцы нанокристаллов 1.8 нм ($\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA III}$) и 3.2 нм ($\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$) с распределением по размеру в диапазоне 20–30% были получены, когда в качестве источника серы использовался также раствор Na_2S .

Поскольку в случае Ag_2S основная фаза представляет моноклинную кристаллическую структуру, ее установление методом рентгеновской дифракции для частиц размером в несколько нанометров оказывается неэффективно. Поэтому основным методом анализа структуры была просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения. Исследования выполнены в Московском физико-техническом институте (МФТИ г. Долгопрудный) на ПЭМ JEM-2100 (Jeol, Japan) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Результаты исследований представлены на рисунке 2.9. Видно, что для всех из исследованных образцов присутствует дифракционная картина от атомных плоскостей Ag_2S с моноклинной кристаллической решёткой.



a – $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ (3.2 нм), *б* – $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA min I}$ (2.0 нм), *в* – $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA min III}$ (1.8 нм)

Рисунок 2.9 – ПЭМ изображения высокого разрешения

Согласно данным ПЭМ, используемые методы синтеза КТ обеспечивают образование нанокристаллов с размерами, сопоставимыми с борновским радиусом экситона в массивном Ag_2S , составляющим 2.2 нм [143]. Для нанокристаллов таких размеров ожидается проявление квантово-размерного эффекта в абсорбционных и люминесцентных свойствах, например [143,144]. Их принято называть коллоидными квантовыми точками (КТ).

ПЭМ изображения для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$ представлены на рисунке 2.10. Как и в случае использования в качестве пассиватора молекул TGA, формируются наночастицы размером около 1-2 нм.

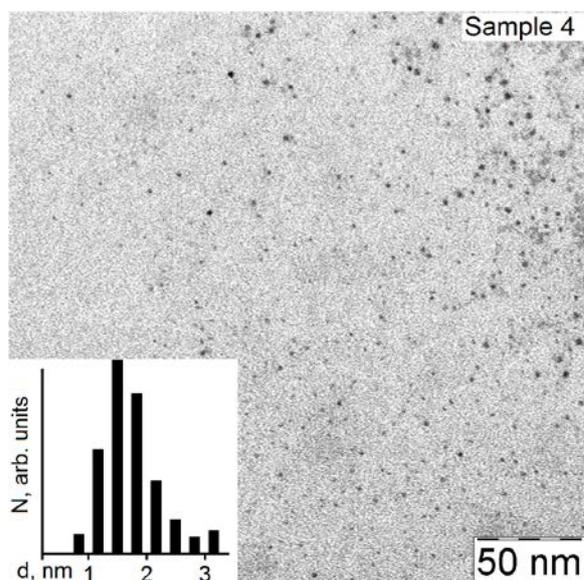


Рисунок 2.10 – ПЭМ изображения образцов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-cys}$

ПЭМ изображения для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA IV}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA V}$ представлены на рисунке 2.11. Дополнительная термообработка позволяет добиться увеличения среднего размера КТ по ансамблю.

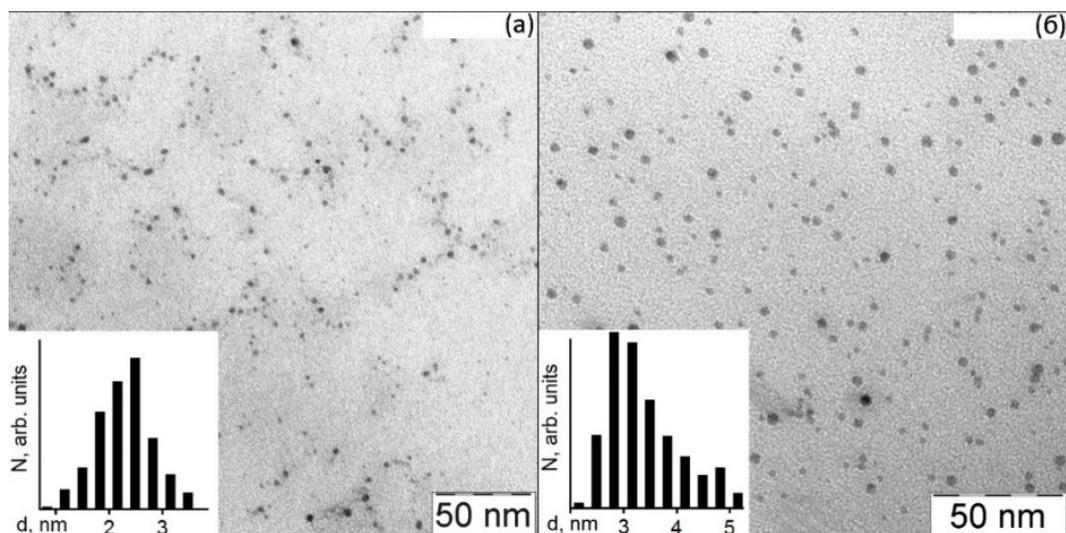


Рисунок 2.11 – ПЭМ изображения образцов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ тип IV (а) и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ тип V (б)

Для КТ CdS получены ПЭМ изображения, представленные на рисунке 2.12 (а). Их анализ позволяет установить формирование ансамблей КТ со

средним размером 2.4 нм и низкой дисперсией 15-20%. По рентгеновской дифракции удалось установить кубическую кристаллическую структуру ($F\bar{4}3m$) для КТ CdS (рисунок 2.13). Распределения по размеру для ансамблей КТ $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ получали при цифровом анализе изображений ПЭМ (рисунок 2.12 (б)). Они показали формирование нанокристаллов $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ средними размером 1.9 нм и дисперсией по ансамблю 20 %, также в кубической решетке ($F\bar{4}3m$) (рисунок 2.13).

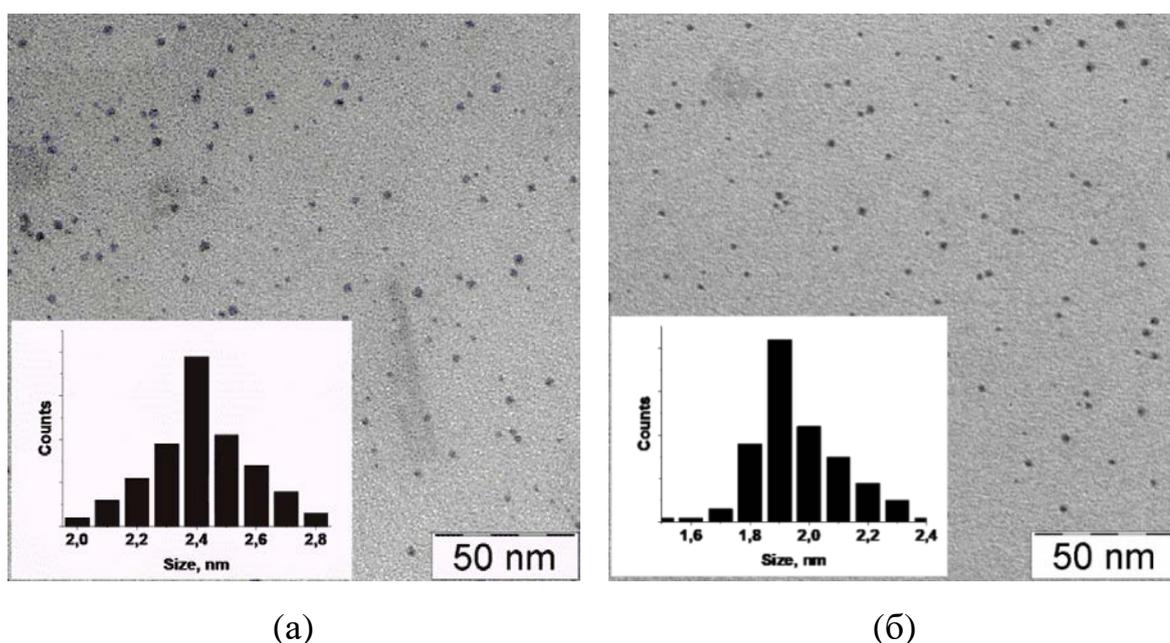


Рисунок 2.12 – ПЭМ изображения КТ CdS [147] (а) и $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ (б). На вставках приведены гистограммы распределения по размерам КТ, полученные в результате обработки ПЭМ изображений

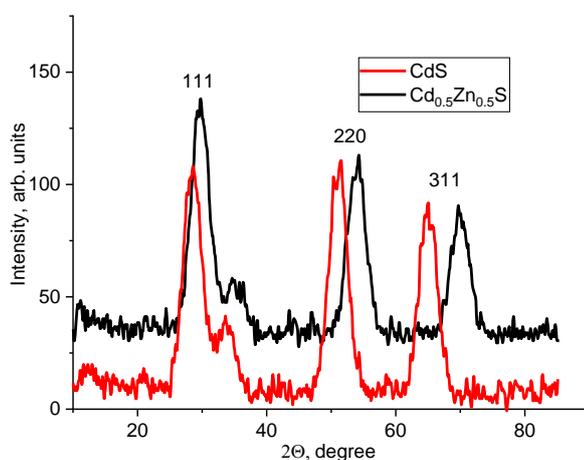


Рисунок 2.13 – Рентгеновская дифрактограмма КТ CdS и $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$

2.5 Методика приготовления гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек и молекул красителей [145,146,147]

В качестве органических компонентов гибридных ассоциатов в данной работе использовали молекулы органических красителей ксантенового ряда - Эритрозин (Ery) и тиазинового ряда - Метиленовый Голубой (МВ), Тионин (ТН), Азур А (AzA). Выбор красителей выполнен, прежде всего, с учетом высокой степени перекрытия спектров их поглощения и люминесценции со спектрами поглощения и люминесценции КТ Ag_2S , CdS , $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$. Кроме того, для тиазиновых красителей имеются данные о высокой эффективности интерспиновой конверсии и, соответственно, высоком выходе триплетов, что должно приводить к формированию интересного нелинейно-оптического отклика, например, RSA или SA.

Используемые красители имеют характерные полосы поглощения в видимой и ближней ИК области. Физико-химической особенностью тиазиновых красителей является свойство их самоассоциации в димеры и Н-агрегаты, что характерно для водных и водно-этанольных растворов с ростом концентрации [80,91,157-162]. Эритрозин присутствует в растворах преимущественно в виде мономеров. Перечисленные особенности важны также при исследовании нелинейно-оптических свойств, поскольку самоассоциация существенным образом сказывается на свойствах триплетных состояний красителей, играющих существенную роль в нелинейном поглощении лазерного излучения [158,162].

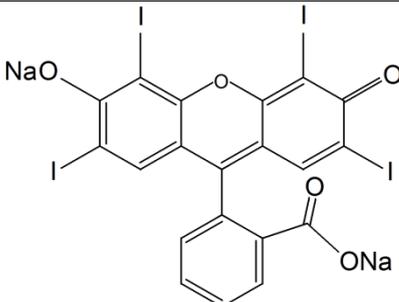
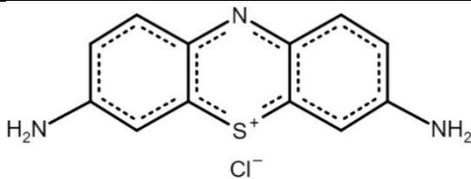
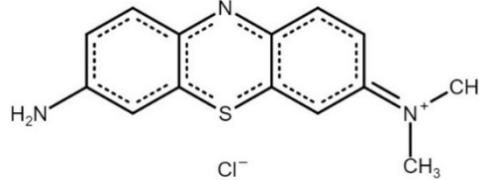
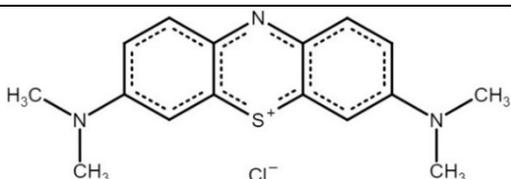
Структурные формулы используемых красителей представлены в таблице 2.2.

Используемые в исследованиях водный и этанольный растворы красителей имели концентрацию, как правило, 10^{-4} и 10^{-3} моль/л, что достаточно для наблюдения нелинейно-оптического поглощения.

Для получения гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ (2-3 нм) с молекулами тиазиновых красителей ТН и МВ в коллоидный золь КТ вводили этанольные растворы красителей с учетом получения соотношения $[n_{\text{кр}}]:[n_{\text{КТ}}]$, равного 15:10, что должно было обеспечить оптимальные условия ассоциации.

Следующим этапом было нанесение полученных смесей и образцов сравнения, содержащих аналогичные молярные количества КТ и молекул красителя отдельно, на кварцевые подложки 2×2 см и их высушивание. В итоге получали тонкие пленки толщиной 0.1 мм [145].

Таблица 2.2 – Структурные формулы и абсорбционные свойства исследуемых молекул

Название красителя	Структурная формула	Максимум поглощения, нм
Эритрозин		515-530 нм (M-мономер)
Тионин		596-605 нм (M-мономер) 570 нм (D-димер)
Азур А		627-633 нм (M-мономер) 580 нм (D-димер)
Метиленовый голубой		650-660 нм (M-мономер) 605-590 нм (D-димер и H-агрегаты)

Смеси коллоидных КТ Ag₂S/Gel с молекулами Ery и образцов сравнения, получали аналогичным образом за исключением высушивания. Концентрационное соотношение [n_{Ery}]:[n_{КТ}] было 1:1, что обеспечивало

молярное отношение КТ Ag_2S к молекулам Ery 10^{-2} моль(Ery) /моль (Ag_2S). Полученные образцы исследовали в виде растворов [146].

Смеси коллоидных КТ CdS с молекулами тиазиновых красителей AzA и MB получали введением водного раствора красителя в раствор, содержащий КТ CdS. Концентрация красителей в смеси с КТ CdS составляла $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, и КТ CdS – $5 \cdot 10^{-5}$ моль КТ/л, что обеспечивало соотношение числа молекул и КТ - $[n_{\text{кр}}]:[n_{\text{КТ}}]$, равное 1:1. Полученные смеси исследовали в виде растворов. Образцами сравнения служили растворы отдельно КТ CdS и молекул AzA, MB в количествах, эквивалентных используемым при формировании гибридных ассоциатов КТ CdS + (AzA, MB) [147]. Смеси коллоидных КТ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ с молекулами AzA получали введением этанольного раствора красителя в золь, содержащий КТ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$. Концентрация AzA в смеси с КТ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ составляла 10^{-4} моль AzA/л, а КТ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ – 5×10^{-5} моль КТ/л, что обеспечивало соотношение числа молекул к КТ $[n_{\text{AzA}}]:[n_{\text{КТ}}]$ равное 2:1 [148-150].

2.6 Методика и аппаратура абсорбционных и люминесцентных исследований

Оптические свойства синтезированных КТ Ag_2S , CdS, $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$, молекул органических красителей и их ассоциатов исследовали методами спектроскопии поглощения и люминесценции.

Спектры стационарного поглощения приготовленных образцов записывали на спектрофотометре USB2000+ с источником излучения USB-DT (OceanOptics, USA). Спектры фотолюминесценции исследовали с помощью полностью автоматического спектрофлуориметра, построенного на базе монохроматора МДР–23 и ФЭУ R928P (Hamamatsu), работающего в режиме счета фотонов в спектральной области 400 - 800 нм. В качестве фотоприемника в ближней ИК области (850-1700 нм) использовали высокостабильный малошумящий фотодиод PDF10C/M (ThorlabsInc., USA) с встроенным усилителем.

Для регистрации кинетики затухания люминесценции КТ Ag_2S и их ассоциатов с молекулами красителей (TH, MB, Ery) использовали установку,

построенную на кафедре оптики и спектроскопии ФБОУ ВО «ВГУ» на базе дифракционного монохроматора МДР-23 (ЛОМО, Россия). Спектральная ширина выделяемого участка составляет 5 нм. Используемая плата время-коррелированного однофотонного счёта TimeHarp~260 (PicoQuant, Germany) с модулем ФЭУ РМС-100-20 (Becker&Hickl, Germany) обеспечивала временное разрешение 200 пс для спектральной области 400-900 нм. При определении времени затухания люминесценции молекул красителей, а также быстрого начального участка кривой затухания КТ Ag_2S использовали процедуру деконволюции с экспериментально измеренной инструментальной функцией отклика (Instrumental response function). Образцы возбуждали УФ излучением импульсного полупроводникового лазера Alphalas PLDD-250 (Alphalas, Germany) с длиной волны 375 нм, длительностью 60 пс и частотой повторения импульсов от 1 Гц до 50 МГц.

Выводы ко второй главе

- Реализована методика водного синтеза коллоидных КТ Ag_2S , CdS , $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$, пассивированных молекулами тиогликолевой кислоты и L-цистеина, а также КТ Ag_2S , диспергированных в желатине.

- Методом ПЭМ установлено формирование коллоидных КТ Ag_2S размерами 1.7 – 3.2 нм, КТ CdS средним размером 2.4 нм, КТ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ средним размером 1.9 нм.

- Разработаны методики синтеза гибридных ассоциатов коллоидных КТ Ag_2S , CdS , $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ с молекулами органических красителей Метиленового Голубого, Тионина, Азура А и Эритрозина.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ, ЯВЛЯЮЩИХСЯ КОМПОНЕНТАМИ ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТОВ

К настоящему времени в научной литературе не оказалось систематических подробных исследований нелинейно-оптических свойств анионного ксантенового красителя Эритрозина (Ery) и тиазиновых красителей Метиленового голубого (MB), Тионина (TH), и Азура А (AzA). Вместе с тем спектральные и физико-химические свойства этих красителей активно изучают в течение многих десятилетий [80,84,88,85,107,108,156,157]. Эритрозин имеет квантовый выход триплетного состояния близкий к единице [155], что позволяет предполагать реализацию процесса SA и RSA при резонансном возбуждении, на возможность которой отмечено в работах [79, 91]. Выход триплетов высок также для перечисленных тиазиновых красителей и достигает 0.7-0.8 [83,103-106]. Однако данные о возможности реализации процесса SA и RSA при резонансном возбуждении и отстройке от резонанса, полученные методом Z-сканирования, в литературе отсутствуют. Известны лишь работы, посвященные анализу спектров наведенного поглощения [80,84,88,85,107,108,156,157], которые мы будем использовать при интерпретации своих результатов. Ниже рассмотрены нелинейно-оптические свойства красителей Ery, MB, TH и AzA, коллоидных КТ Ag_2S , CdS , $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$, а также их смесей. Исследования выполнены методом Z-сканирования.

3.1 Нелинейно-оптические свойства Эритрозина в поле наносекундных импульсов [158,159]

Спектры оптического поглощения Ery, представленные на рисунке 3.1, содержат в видимой области один пик, расположенный при 520 нм, характерный для синглет-синглетных переходов [160]. Максимум оказался близко расположенным к длине волны пробного импульса (~ 532 нм).

Отсутствие изменений в форме и положении полосы поглощения водного раствора Ery при росте концентрации до 10^{-3} М указывают на отсутствие самоассоциации красителя даже в полярных растворителях.

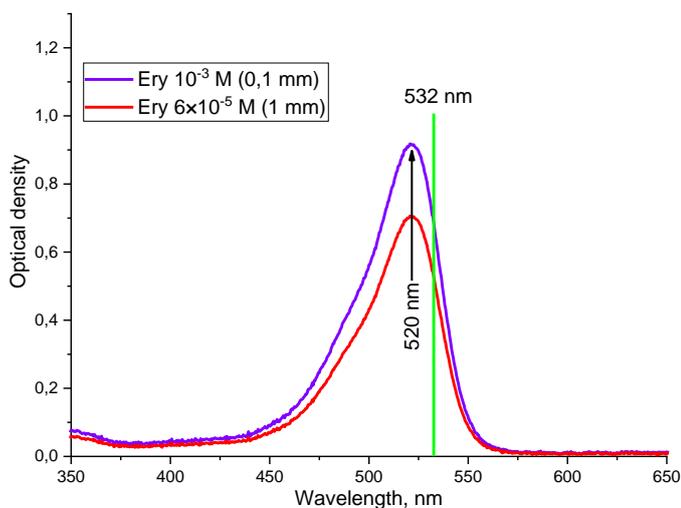


Рисунок 3.1 – Спектры поглощения водного раствора Ery

Исследования нелинейно-оптических свойств Ery проводили с использованием стандартной методики Z-сканирования, описанной в главе 2. Исследовали растворы Ery в концентрациях 10^{-3} М и 6×10^{-5} М. Уровня линейного пропускания растворов в кювете толщиной 1 мм было достаточно для наблюдения нелинейно-оптического отклика. Для раствора красителя Ery при сканировании вдоль оси z наблюдали симметричное возрастание уровня нормализованного пропускания при приближении образца к фокальной плоскости линзы (рисунок 3.2) для обеих концентраций. Наблюдаемая кривая Z – сканирования соответствует эффекту SA. Нормализованное пропускание раствора Ery с концентрацией 10^{-3} М составляло $|\Delta T| = 13.7$ при использовании импульсов энергией 0.16 мДж, длиной волны 532 нм и длительностью 10 нс и $|\Delta T| = 11$ - при использовании импульсов энергией 0.02 мДж.

Для вычисления нелинейно-оптических параметров экспериментальные Z-сканы аппроксимировали функцией (2.29). Результаты аппроксимации представлены на рисунке 3.2. Величина интенсивности насыщения (выражение (2.29)) для раствора Ery в концентрации 10^{-3} М оказалась равной $I_{sat} = 3.2 \times 10^7$ Вт/см², при интенсивности лазерного излучения в перетяжке 4.2×10^8 Вт/см² и энергии зондирующего импульса 0.16 мДж.

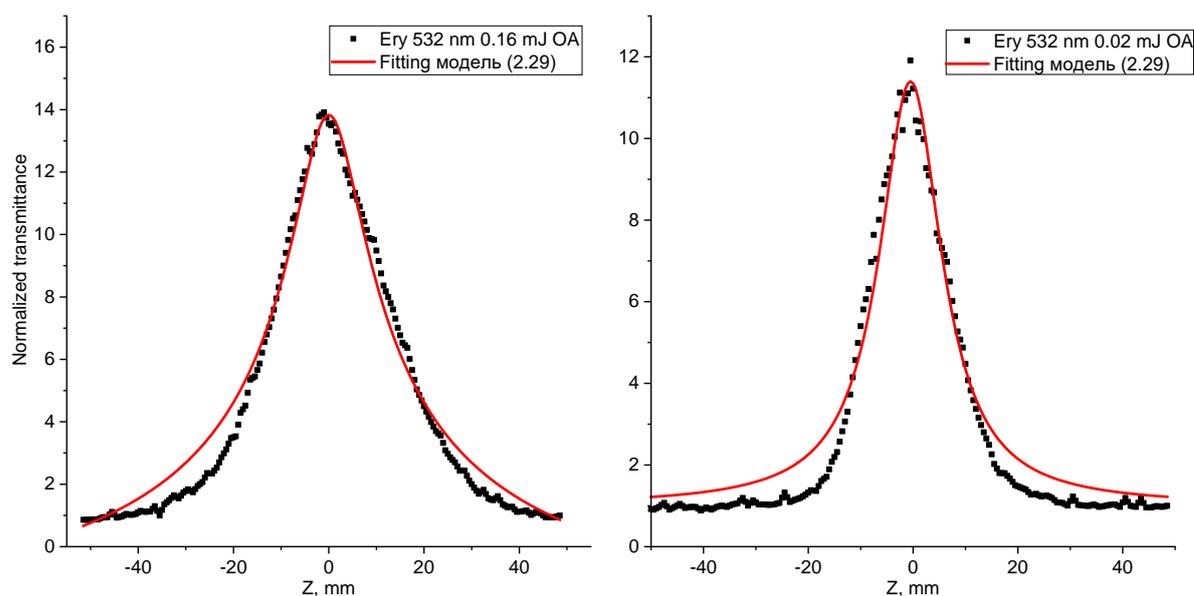


Рисунок 3.2 – Z-сканы водного раствора Егу с концентрацией 10^{-3} М, при двух энергиях зондирующих импульсов 0.16 мДж и 0.02 мДж [158-159]

Для энергии зондирующих импульсов 0.02 мДж и интенсивности излучения в перетяжке 5.2×10^7 Вт/см² интенсивность насыщения составила $I_{sat} = 5.0 \times 10^6$ Вт/см².

Оценка времени возврата красителя в основное состояние для раствора Егу в рамках двухуровневой модели [95] выполнена с помощью выражения:

$$I_{sat} = \frac{\hbar\omega}{\sigma_{dye} \cdot \tau_{dye}}, \quad (3.1)$$

где τ_{dye} – время возврата красителя в основное состояние, $\hbar\omega$ – энергия фотона, $\sigma_{dye} \approx 1.16 \times 10^{-16}$ см² – эффективное сечение поглощения красителя на длине волны 532 нм, вычисленное из экспериментально измеренного спектра поглощения:

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{N_a} = \frac{D_{532}}{N_a \cdot C \cdot l}, \quad (3.2)$$

где ε – молярный коэффициент поглощения, C – концентрация красителя в [моль/см³], l – длина оптического пути в [см], D_{532} – оптическая плотность на длине волны 532 нм, N_a – число Авогадро. В таком случае для энергий 0.16 мДж и 0.02 мДж время возврата красителя в основное состояние составило 120 пс и 0.65 нс соответственно. Время жизни возбуждённого синглетного

состояния (время жизни люминесценции) Ery равно 115 пс [80]. Подобные различия указывают на то, что процесс SA реализуется за счет перехода красителя в промежуточное триплетное состояние.

Сильное различие величины времени возврата в основное состояние молекул Ery, полученное из данных о I_{sat} , по-видимому, обусловлено грубым приближением при выводе выражения (2.29), которое было получено в двухуровневой схеме и в приближении слабого линейного поглощения образца.

Для оценки величины ошибки в определении интенсивности насыщения, а также времени возврата красителя в основное состояние исследовали образец с меньшей концентрацией. На рисунке 3.3 представлен экспериментальный Z – скан для водного раствора Ery в концентрации 6×10^{-5} М при крайне малой энергии лазерного импульса, равной 0.5 мкДж и кривая аппроксимации выражением (2.29).

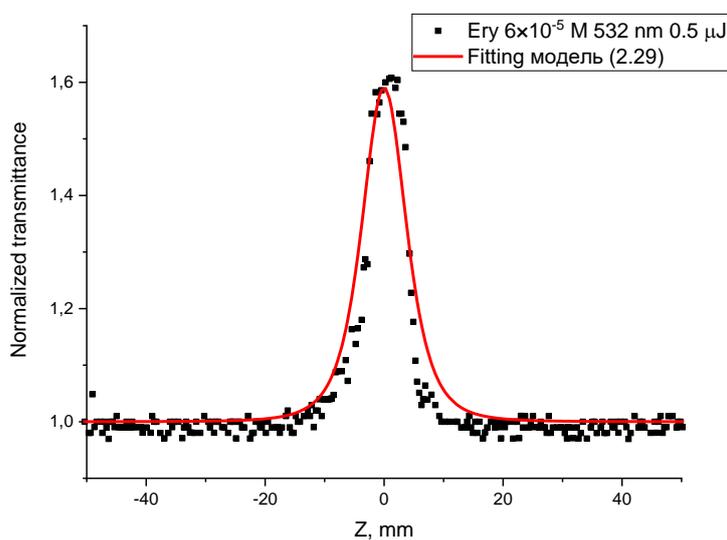


Рисунок 3.3 – Z – скан водного раствора Ery с концентрацией 6×10^{-5} М, энергия зондирующих лазерных импульсов 0.5 мкДж

При таких условиях линейное пропускание образца составляет 0.3. Величина интенсивности насыщения оказалась равной $I_{sat} = 2.2 \times 10^6$ Вт/см², а $\tau_{dye} = 1.45$ нс, что незначительно отличается от величины, полученной для концентрации красителя $C = 10^{-3}$ М и энергии пробного импульса в 0.02 мДж. Дальнейшее уменьшение концентрации раствора Ery до 10^{-5} М не привело к заметному изменению интенсивности насыщения и, как следствие, времени возврата в основное состояние. Таким образом, основным наблюдаемым

нелинейно-оптическим откликом молекул Ery является SA. В формировании SA существенную роль играет высокая вероятность интерспиновой конверсии и перехода возбужденных молекул красителя Ery в триплетное состояние.

3.2 Нелинейно-оптический отклик растворов тиазиновых красителей в поле наносекундных импульсов [108,158,159]

Прежде чем рассмотрим нелинейно-оптический отклик тиазиновых красителей, обратим внимание на спектры оптического поглощения их растворов в зависимости от концентрации и полярности растворителя (рисунок 3.4). Водные растворы красителей MB, TH и AzA обладают полосами поглощения в области 550 - 680 нм. Для всех трёх красителей при минимальной концентрации (менее 10^{-4} М), в спектре поглощения растворов присутствует одна полоса поглощения, которая соответствует мономерной форме каждого из красителей. Отметим, что красители подобраны таким образом, что максимум мономерной полосы поглощения постепенно приближается к излучению второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера (532 нм) в ряду MB, AzA, TH. Как будет показано ниже, это обстоятельство имеет важное значение для типа наблюдаемого нелинейно-оптического отклика.

Итак, наиболее длинноволновый максимум с $\lambda_{\max} = 664$ нм полосы поглощения связан с разрешенными $S_0 \rightarrow S_1^*$ переходами в катионе MB (рисунок 3.4 (а)) [161]. Величина молярного коэффициента поглощения $\varepsilon = 92000$ л/(моль·см) в максимуме спектра позволяет заключить, что это разрешённый переход [161-163]. Спектр поглощения устроен таким образом, что значение коэффициента молярной экстинкции на длине волны 532 нм в случае мономеров этого красителя в 22 раза меньше, чем в максимуме.

При росте концентрации красителя MB в водном растворе выше 10^{-4} М возникает коротковолновая полоса поглощения с пиком при $\lambda_{\max} = 607$ нм, указывающая на образование димеров и H-агрегатов. Помимо нее наблюдали более слабую особенность в области 690-700 нм. Последующее увеличение концентрации способствовало H-агрегации красителя,

спектрально проявляющейся в сдвиге полосы поглощения к $\lambda_{\max} = 590$ нм [164,165].

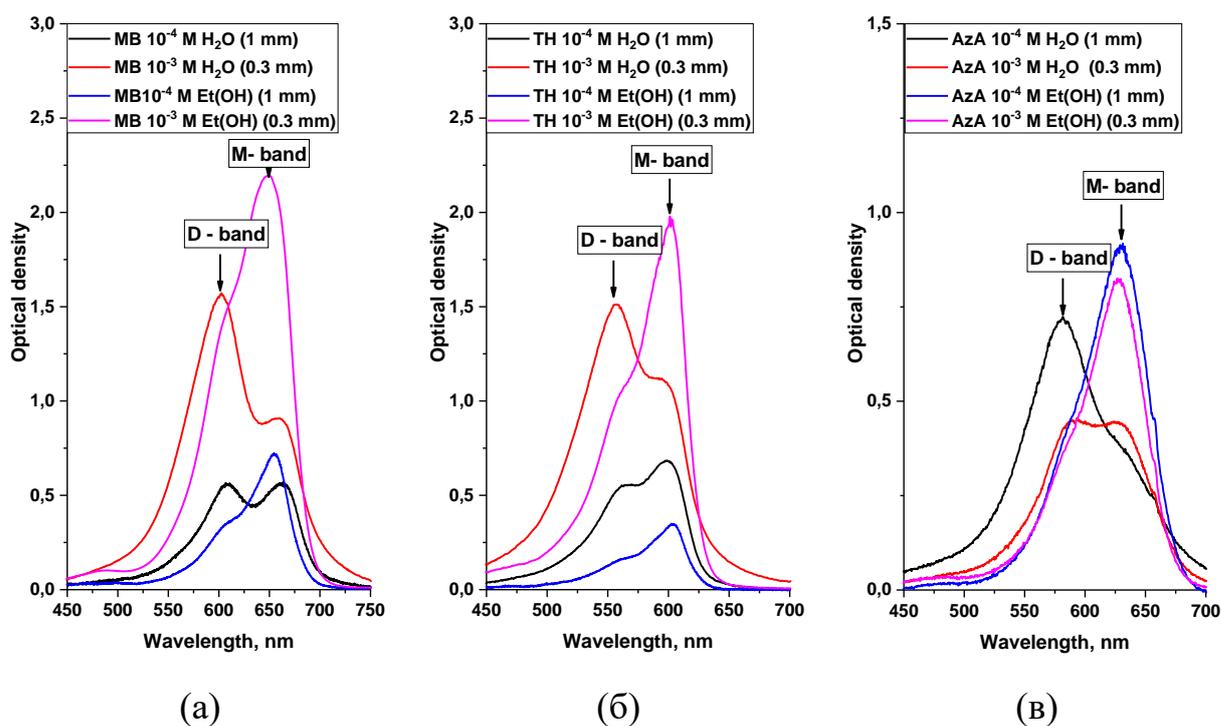


Рисунок 3.4 – Спектры оптического поглощения тиазиновых красителей: Метиленовый голубой (а), Тионин (б), Азур А (в).

Для водных растворов AzA наблюдали аналогичную картину. Наиболее вероятный переход, характерный для мономеров катион-радикалов этого красителя, определяет полосу поглощения с максимумом при 630 нм (рисунок 3.4 (в)). Димеры красителя образуются при концентрации в водном растворе, начиная с 10^{-3} М, что проявляется в виде полосы поглощения с максимумом в области 580 нм (рисунок 3.4 (в)). На рисунке 3.5 представлены спектры оптического поглощения этанольных растворов тиазиновых красителей. Рисунок 3.6 демонстрирует спектры поглощения MB, TH, AzA в УФ-области.

Отношение пикового значения спектра поглощения AzA к его значению на длине волны 532 нм в случае мономеров этого красителя не превышает 7.

Для водного раствора TH с концентрациями ($10^{-4} - 10^{-6}$ М) также характерно присутствие мономерной формы протонированного катиона. Максимум полосы поглощения TH расположен вблизи $\lambda = 600$ нм, что наиболее близко к длине волны 532 нм, на которой

будет исследован нелинейно-оптический отклик. Молярный коэффициент поглощения в максимуме полосы составляет $\epsilon_m = 76500$ л/моль·см, что также указывает на синглет-синглетные разрешенные переходы $S_0 \rightarrow S_1^*$ [166-168]. При этом отношение пикового значения интенсивности спектра поглощения ТН к его значению на длине волны 532 нм в случае мономеров этого красителя отличается не более чем в 4 раза.

С ростом концентрации красителя в водном растворе выше 10^{-4} М проявляется коротковолновая полоса димеров $(ТН)_2$ с максимумом в области 557 нм.

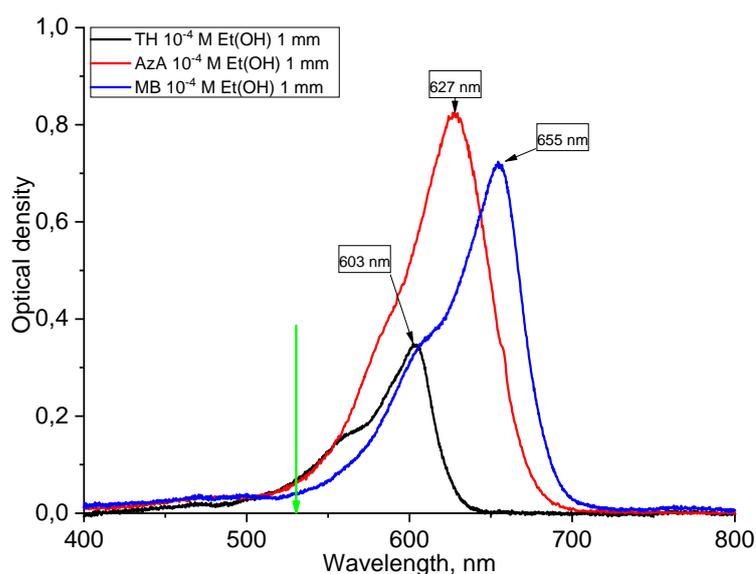


Рисунок 3.5 – Спектры оптического поглощения этанольных растворов тиазиновых красителей (мономерная форма)

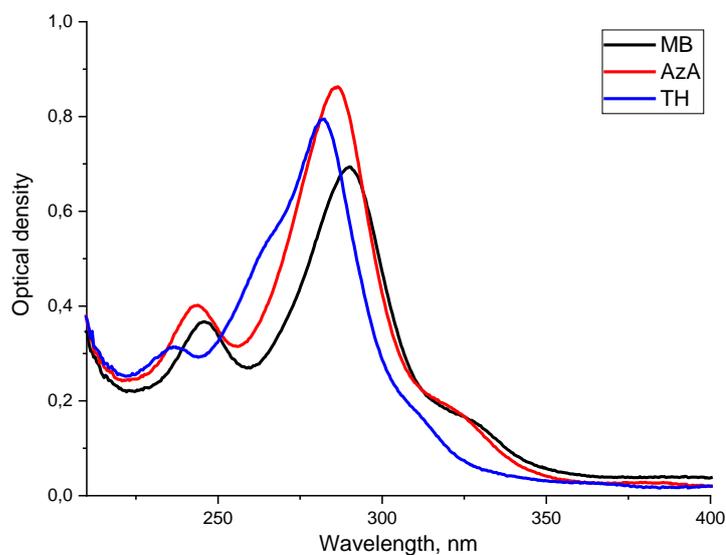


Рисунок 3.6 – Спектры поглощения ТН, AzA и MB в УФ области

На рисунке 3.7-3.11 для красителей MB, ТН и AzA приведены Z – сканы, записанные в геометрии с открытой апертурой, позволяющей регистрировать

только абсорбционные нелинейно-оптические процессы, полученные при использовании импульсов второй гармоники YAG:Nd^{3+} (532 нм) длительностью 10 нс. В случае использования ограничивающей диафрагмы (СА) Z-сканы этого образца показали, что нелинейная рефракция была ниже уровня регистрации. Рисунок 3.7 демонстрируют различный нелинейно-оптический отклик водных растворов тиазиновых красителей.

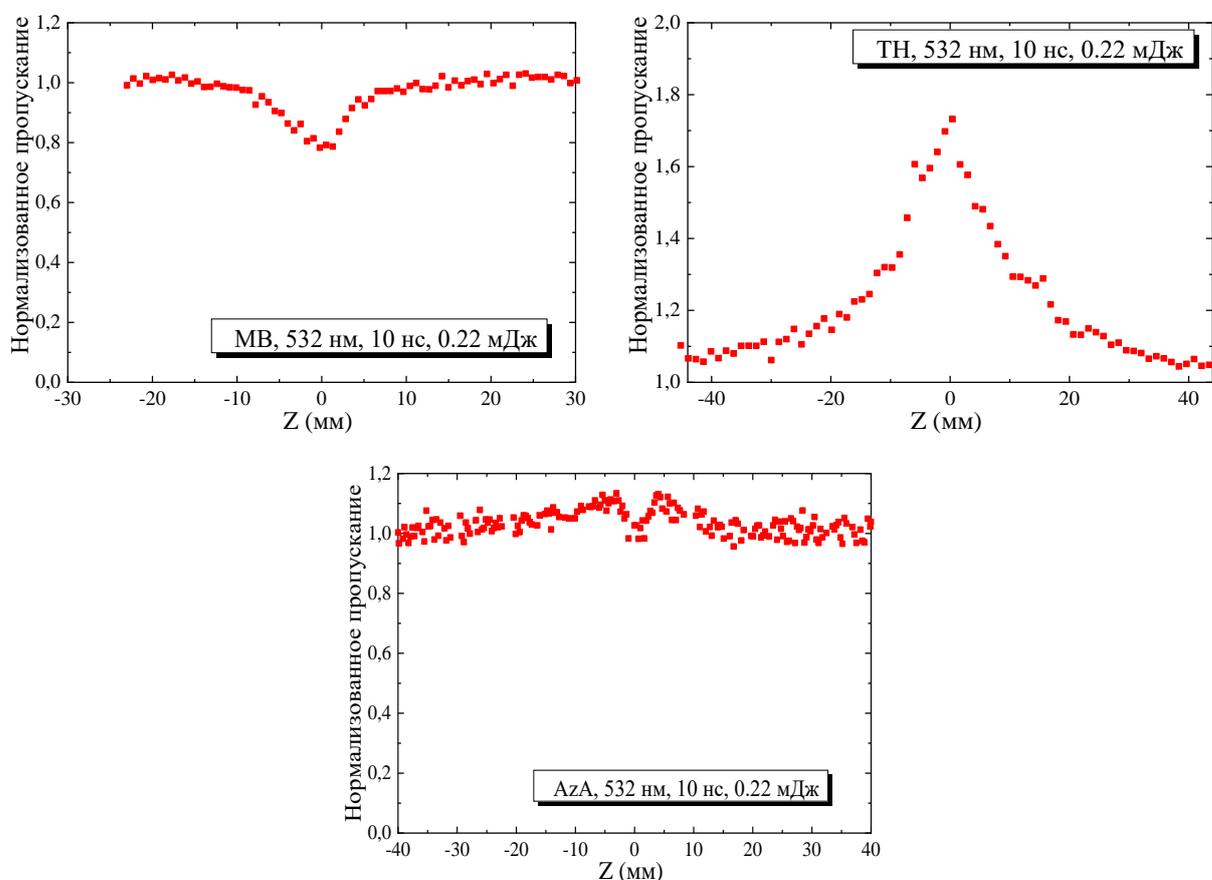
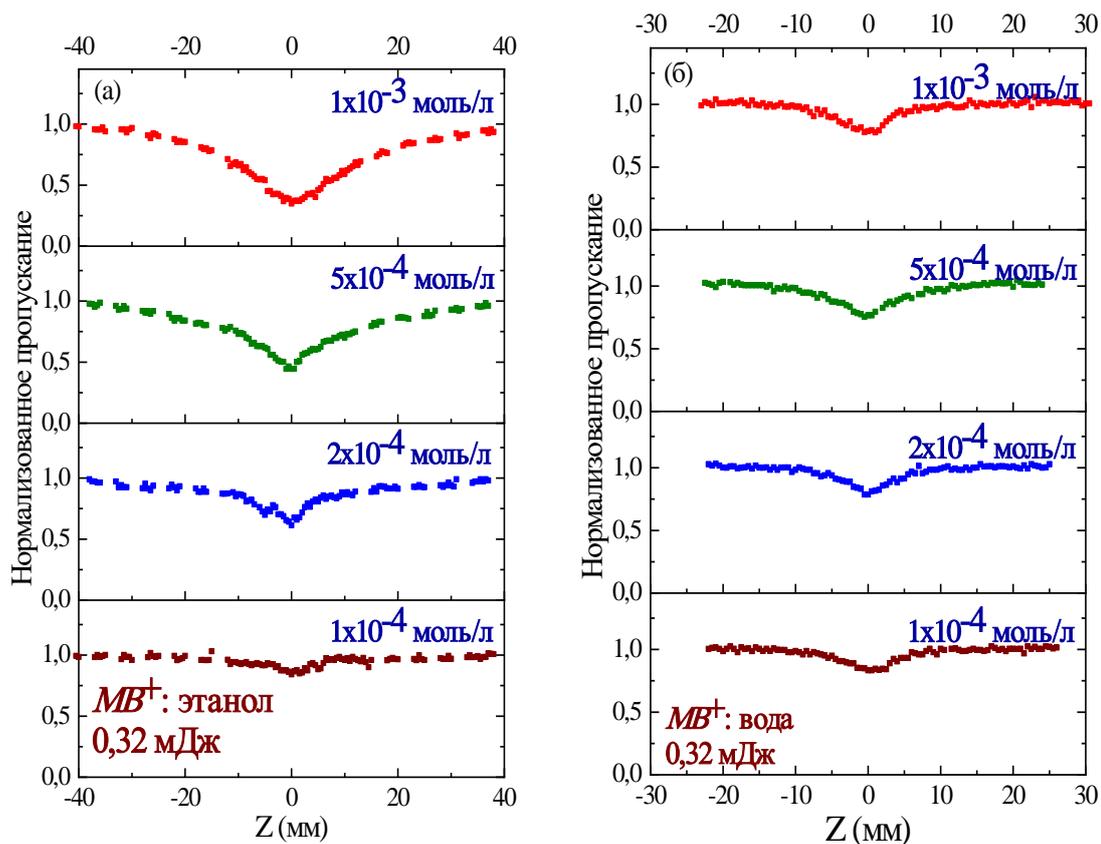


Рисунок 3.7 – Z-сканы, записанные для водных растворов MB, TH и AzA в концентрации 10^{-3} М при энергиях импульса 0.22 мДж [158,159]

Для водного и этанольного растворов MB, в спектре поглощения которых фиксируются преимущественно мономеры, регистрировали симметричный провал в кривой Z – сканирования в диапазоне концентраций от 10^{-3} до 10^{-4} М. Формирование симметричного провала в нормализованном пропускании Z-скана при приближении образца к фокальной плоскости наблюдали в мономерах MB, начиная с самых малых из использованных значений интенсивностей, почти сразу после начала Z-сканирования (рисунок 3.8).



(а) - этанольный и (б) - водный растворы

Рисунок 3.8 – Z-сканы, записанные для растворов красителя MB в различных концентрациях [108]

Максимальный провал в зависимости нормализованного пропускания образца от его положения составил $|\Delta T_{\text{макс}}| \approx 0.65$ при концентрации MB в этанольном растворе, составляющей 1×10^{-3} моль/л (рисунок 3.8 (а),верху). Далее, изменение нормализованного пропускания $|\Delta T_{\text{макс}}|$ уменьшалось до 0.15 с уменьшением концентрации красителя с 10^{-3} до 10^{-4} моль/л. В случае водных растворов MB форма Z-сканов качественно не изменялась. Увеличивался порог наступления затемнения. К тому же, зависимость $|\Delta T_{\text{макс}}|$ от концентрации красителя была существенно меньше, чем для этанольного раствора, с насыщением этого процесса при $|\Delta T_{\text{макс}}| \approx 0.2 - 0.24$ (рисунок 3.8 (б)).

Форма Z – сканов в виде симметричного провала соответствует случаю RSA, когда в процессе формирования нелинейно-оптического отклика

участвуют реальные уровни, или случаю ТРА, если нелинейное поглощение осуществляется через виртуальные состояния. Для наблюдения ТРА необходимо, чтобы для энергии двух квантов был возможен переход в реальное возбуждённое состояние. На рисунке 3.6 представлены спектры поглощения ТН, AzA и MB в УФ области. Действительно, только для ТН виден заметный уровень поглощения в области 266 нм, соответствующей сложению энергии двух квантов с длиной волны 532 нм. Для AzA и MB на этой длине волны имеется минимум в спектре поглощения. Таким образом, имеется принципиальная возможность наблюдать как RSA, так и ТРА для растворов красителя MB, ТН, AzA.

Для растворов ТН кривые Z – сканирования принципиально отличаются (рисунки 3.7, 3.9, 3.10). Для всех из исследуемых растворов ТН при концентрации 10^{-4} М наблюдали рост пропускания при приближении образца к фокальной плоскости линзы. Такой Z-скан связан с SA. Кроме того, для большинства образцов, за исключением водного раствора ТН с концентрацией 10^{-3} М, при энергии пробного импульса 0.32 мДж наблюдали узкий провал вблизи фокуса линзы. Такой провал наблюдали на фоне просветления образца вблизи фокуса линзы. Поскольку одновременно SA и RSA не могут реализоваться на одном и том же возбуждённом состоянии, можно предположить, что за рост поглощения при приближении к фокальной плоскости ответственно ТРА. В дальнейшем это предположение будет подтверждено.

На рисунке 3.10 представлены закономерности, демонстрирующие зависимость нелинейного отклика от степени самоассоциации красителей для водных и этанольных растворов ТН. В случае этанольного раствора ТН (рисунок 3.10 (а)), наблюдали SA одновременно с уменьшением пропускания с приближением образца к фокальной плоскости. С ростом концентрации раствора от 10^{-4} М до 10^{-3} М выраженность эффекта усиливается. Между тем, в случае водного раствора ТН провал в нормализованном пропускании наблюдался при меньших концентрациях вблизи 10^{-4} М. При бóльших концентрациях преобладал эффект SA.

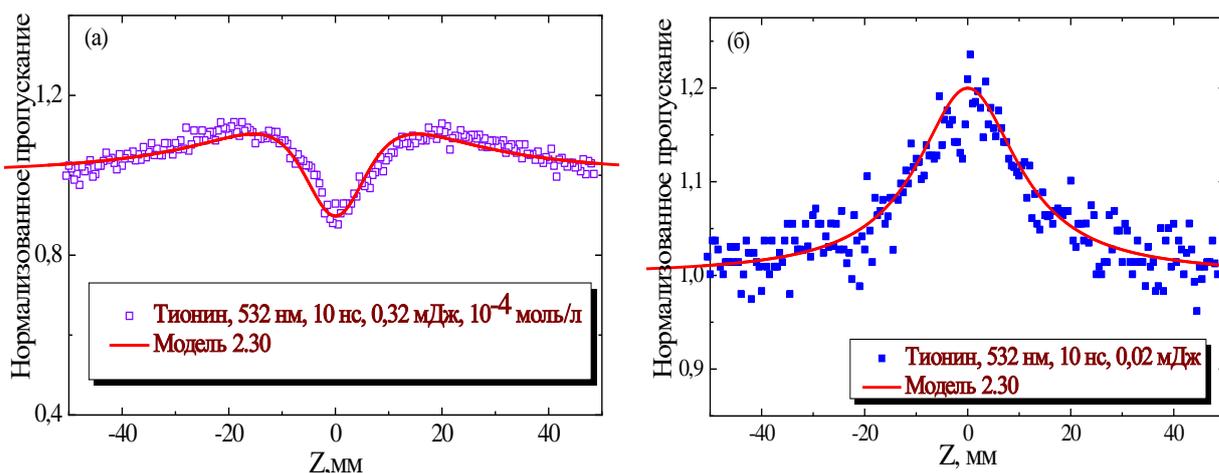
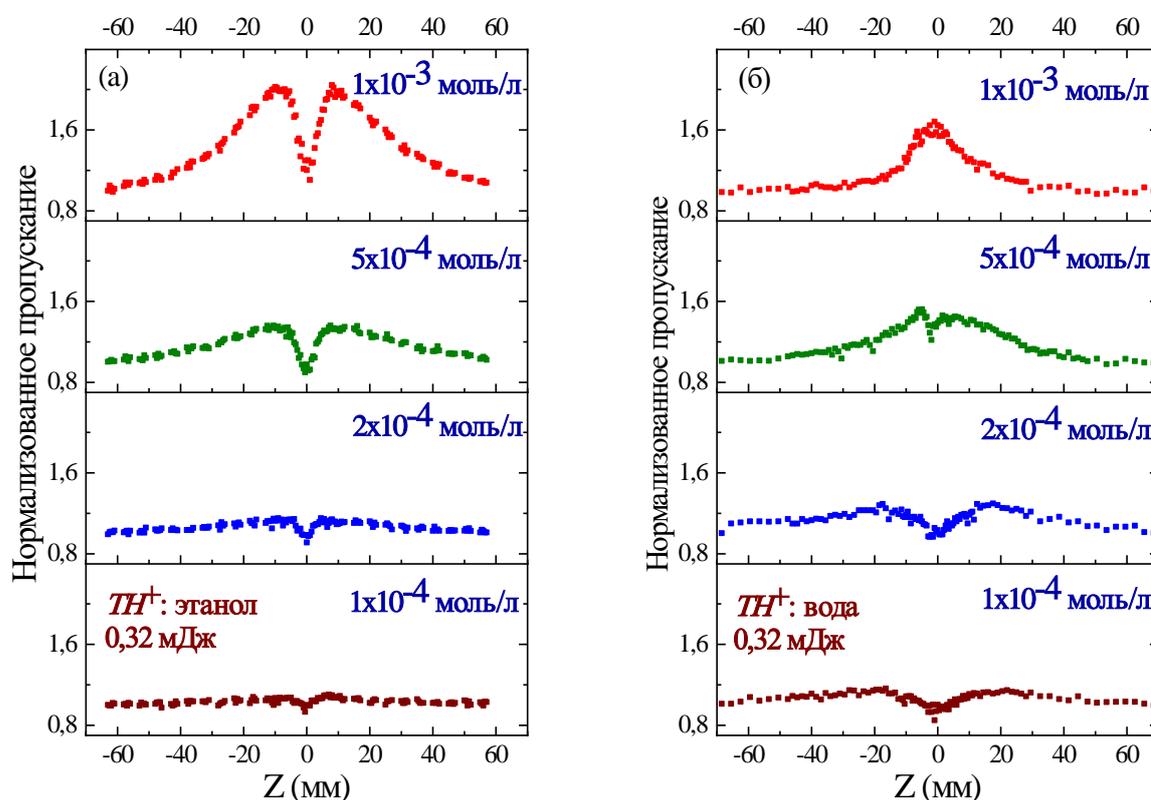


Рисунок 3.9 – Z-сканы, записанные для растворов TiH^+ (10^{-4} М) при энергиях импульса 0.02 мДж и 0.32 мДж [158,159]



(а) - этанольные и (б) - водные растворы

Рисунок 3.10 – Z-сканы, записанные для растворов красителя ТН в различных концентрациях [108]

Иными словами, рост концентрации водных растворов приводил к снижению нелинейного поглощения (рисунок 3.10 (б)). Усиление насыщенного поглощения наблюдали для концентрации 10^{-3} моль/л.

Оценка интенсивности насыщения и коэффициента двухфотонного поглощения этанольного раствора ТН с концентрацией $C = 10^{-4}$ М выполнена аппроксимированием кривой Z-скана (рисунок 3.9 (а)) зависимостью (2.30). Значения этих параметров составили $I_{sat} = 1.7 \times 10^9$ Вт/см² и $\beta = 2.2 \times 10^{-9}$ см Вт⁻¹ соответственно. При этом время возврата в основное состояние, полученное с помощью выражения (3.1), составило 20 пс. Это значение отличается от времени жизни люминесценции молекул ТН (300 пс [169]). Имеющиеся отличия свидетельствуют о необходимости учета наведенного триплет-триплетного поглощения на фоне насыщения синглет-синглетного поглощения.

Кроме того, как справедливо отмечено в работе [170], коэффициент β , принятый за количественную характеристику нелинейного поглощения, имеет недостаток, связанный с зависимостью от концентрации органического соединения и, следовательно, β характеризует наведенное поглощение не соединения, а образца. По этой причине в других работах (см., например, [171]) для характеристики наведенного поглощения соединения вводят «порог», определенный равенством $I_{th} = \alpha/\beta$.

Оценка «порога» наведенного поглощения дает значение $I_{th} = \alpha/\beta = (D/l)/\beta = 0.7/2.2 \times 10^{-9} = 3.2 \times 10^8$ Вт/см² (D – оптическая плотность на длине волны 532 нм, l – оптическая толщина кюветы). Однако полученный параметр имеет сложную интерпретацию, поскольку для ТН одновременно обнаружено SA и TPA (рисунок 3.8 а).

Для растворов AzA наблюдали нелинейно-оптический отклик, демонстрирующий нечто среднее между метиленовым голубым и тионином (рисунок 3.11). Для этанольного раствора AzA наблюдали симметричный Z – скан, с провалом при приближении к фокусу линзы. Для водного раствора кривые Z – сканирования отличались. На фоне просветления образца вблизи фокуса линзы наблюдался провал.

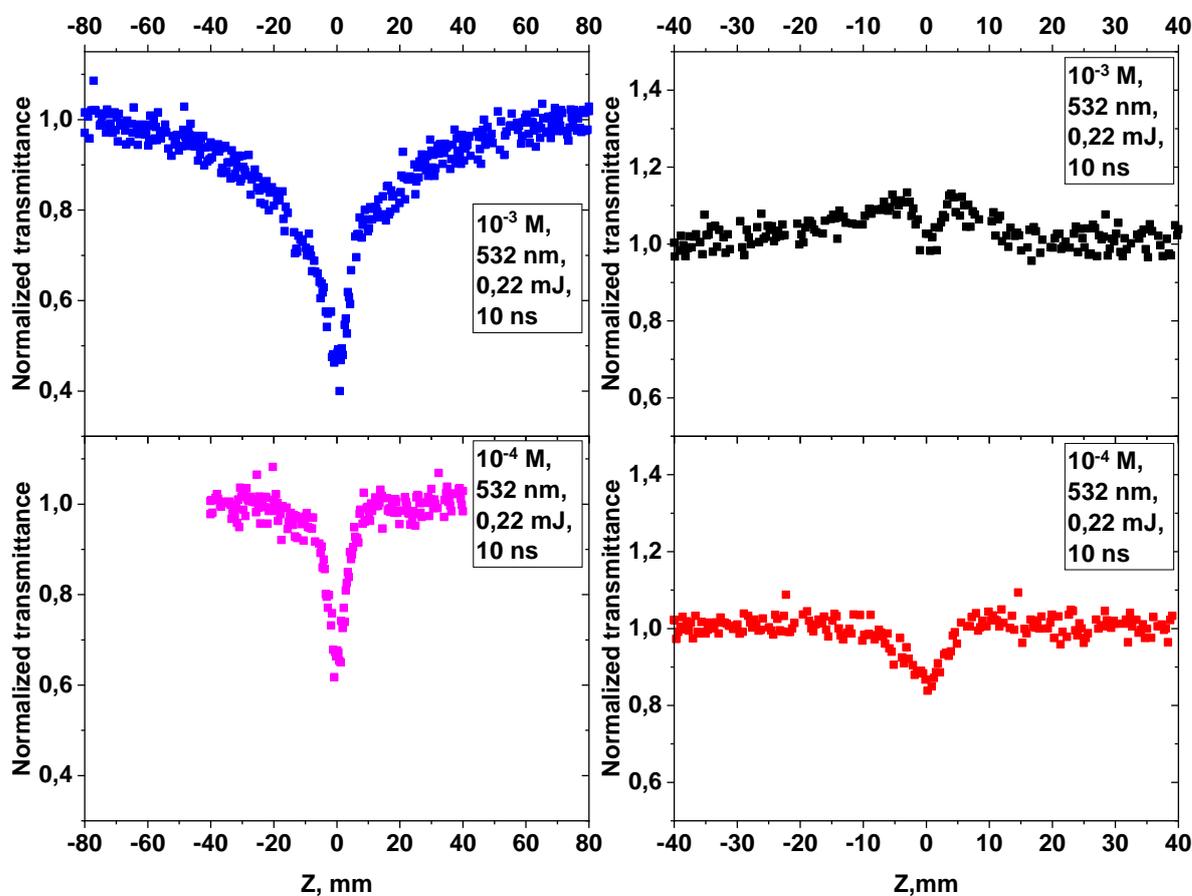
Теперь рассмотрим подробнее физические механизмы нелинейностей, обеспечивающих формирование симметричного провала в Z-сканах исследуемых образцов растворов тиазиновых красителей. Выше мы предполагали, что в некоторых случаях провал в кривых Z – сканирования

обусловлен RSA с участием реальных уровней, в других случаях был предложен двухфотонный механизм. Различие этих процессов удобно проводить на основе анализа зависимости коэффициента поглощения от интенсивности пробного излучения, которые представлены на рисунке 3.12.

Эти кривые получены из экспериментальных Z – сканов, при учёте того, что

$$T(z) = \exp[-(\alpha_0 + \alpha(I))l] = T_0 \exp[-\alpha(I) \cdot l]$$

где $T(z)$ – пропускание образца в условиях лазерного возбуждения, T_0 – линейное пропускание образца (в условиях слабого возбуждения), $\alpha(I)$ – нелинейный коэффициент поглощения, который в случае двухфотонного поглощения $\alpha(I) = \beta \cdot I$ представляет собой линейную зависимость от интенсивности, в случае RSA эта зависимость сложная.



(а) - этанольные растворы

(б) - водные растворы

Рисунок 3.11 – Z -сканы, записанные для растворов AzA в различных концентрациях

Значение $\alpha = 0$ соответствует начальному (линейному) уровню поглощения. Видно, что при низкой интенсивности коэффициент поглощения определяется как

$$\alpha(0) = N\sigma_1, \quad (3.3)$$

а в случае большой интенсивности

$$\alpha(I \rightarrow \infty) = \left[N\sigma_1 + \frac{\sigma_1 N \tau_2 (\sigma_2 - \sigma_1)}{(\sigma_2 + \sigma_1) \tau_2} \right], \quad (3.4)$$

также не будет зависеть от интенсивности, но величина коэффициента поглощения будет больше. Для промежуточных значений интенсивности коэффициент поглощения будет монотонно расти, стремясь к значению (3.4).

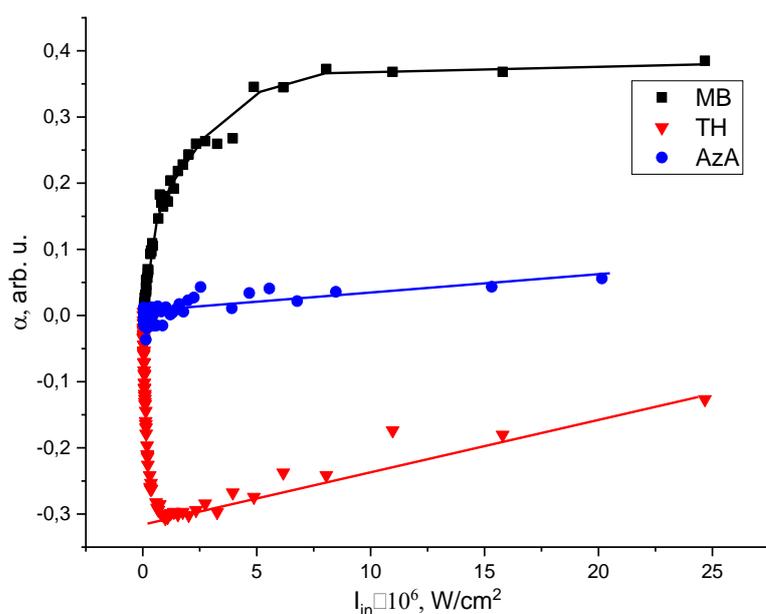


Рисунок 3.12 –
Зависимость
показателя
поглощения
растворов
тиазиновых
красителей от
интенсивности
пробного излучения

Итак, на рисунке 3.12 для раствора MB видна зависимость $\alpha(I)$ (черная), соответствующая RSA. Для красителя AzA нелинейное поглощение обусловлено исключительно TPA (синяя). Для раствора TH на начальном участке коэффициент поглощения падает, что соответствует SA, а затем наблюдается прямолинейный участок, соответствующий TPA (красная).

Тангенс угла наклона зависимости $\alpha(I)$, приведенной на рисунке 3.11, пропорционален нелинейному коэффициенту поглощения. Для TH это значение составило $\beta = 5.7 \times 10^{-9} \text{ см Вт}^{-1}$. Для этанольных растворов красителей AzA и MB в концентрации 10^{-4} М аппроксимированием кривых Z-сканирования выражением (2.30) определены коэффициенты нелинейного

поглощения, равные соответственно $\beta_{AzA} = 3.5 \times 10^{-9}$ см ВТ⁻¹ и $\beta_{MB} = 1.0 \times 10^{-9}$ см ВТ⁻¹.

Полученные значения имеют один порядок величины и близки к аналогичному значению для Rhodamin B $\beta = 5.7 \times 10^{-9}$ см ВТ⁻¹ [77]. Наибольшее значение β получено для MB, что может свидетельствовать в пользу реализации нелинейного поглощения по механизму RSA. Однако характеризовать RSA с помощью β можно весьма условно. По-видимому, наиболее адекватным параметром может быть фактор контрастности наведенного поглощения, составляющий для MB $R_{MB} = T_0/T = 1.75$. Данное значение сравнимо со значениями для соединений фталоцианинового ряда [170], так для соединения PcPb $R=10$, PcZn – 2.1 и PrZn – 2.5.

Итак, остаётся невыясненным вопрос, на каком реальном состоянии в молекулах MB реализуется RSA? Наблюдаемые для водных и этанольных растворов MB Z-сканы согласуются с имеющимися для данного красителя спектральными и кинетическими данными [93,154,161]. Для MB пиковое значение эффективного сечения поглощения $\sigma(S_0 \rightarrow S_1) = 1.33 \cdot 10^{-15}$ см² [161]. На длине волны 532 нм величина сечения этих переходов ниже и составляет около $\sigma(S_0 \rightarrow S_1) = 6.06 \times 10^{-17}$ см². Необходимым условием RSA является превышение эффективного сечения поглощения для второй ступени, т.е. $\sigma_{12} > 6.06 \times 10^{-17}$ см². В качестве второй ступени переходов в MB может выступать триплет-триплетное поглощение. Широкая полоса, связанная с триплет-триплетным наведенным поглощением, имеет максимум около 532 нм [93,154]. Поскольку константа скорости интерспиновой конверсии для $S_1 \rightarrow T_1$ перехода в MB составляет $k^{isc} = (2 \div 3) \times 10^9$ с⁻¹ [93], то для длительности импульсов 10 нс значительная часть из возбуждённых молекул окажется в триплетном состоянии T_1 . Это заключение находится в хорошем согласии с данными о выходе триплетов для этого красителя, составляющем около 0.7-0.8 [103-106]. Для используемых импульсов выполняется главное условие RSA сечение поглощения второй ступени $\sigma_{12} > 6.06 \times 10^{-17}$ см², т.е. больше чем σ_{01} на длине волны зондирующих импульсов 532 нм.

Эмпирические наблюдения указывают на следующее соотношение сечений синглет-синглетного и триплет-триплетного переходов: $\sigma_{12}(\sigma_{T1 \rightarrow T2})$

$< 1/8 \cdot \sigma_{S_0 \rightarrow S_1}$. В случае МВ это условие нарушается на длине волны 532 за счет сильной отстройки резонанса оптического поглощения от длины волны зондирующего импульса. Кроме того, имеющиеся в литературе данные говорят о том, что на длине волны 532 нм для МВ уровень наведенного триплет-триплетного поглощения выше, чем соответствующее просветление синглет-синглетного поглощения [83-85].

Для растворов молекул ТН и AzA условие наблюдения RSA не выполняется. Этому препятствует существенно меньшее соотношение эффективного сечения поглощения перехода $\sigma(S_0 \rightarrow S_1)$ в максимуме и на длине волны 532 нм из-за большей близости к этой длине волны, чем для молекул МВ. На длине волны 532 нм величина эффективного сечения поглощения для разрешенного синглет-синглетного перехода в молекулах ТН составляет $\sigma(S_0 \rightarrow S_1) = 2.7 \times 10^{-16} \text{ см}^2$. Учитывая длительность возбужденного синглетного состояния и константы интерспиновой конверсии $k_{isc} \sim 10^9 \text{ с}^{-1}$, можно предположить, что триплет-триплетное поглощение могло играть важную роль в переходах при возбуждении МВ импульсами длительностью 10 нс. Однако имеющиеся в литературе данные говорят о том, что на длине волны 532 нм для ТН уровень наведенного триплет-триплетного поглощения меньше, чем соответствующее просветление синглет-синглетного поглощения [93,172]. Он выше в областях 400-500 нм и 650-850 нм [167]. Аналогичный результат получен также в спектральной области 480-550 нм [93], но уже для времён 200-2000 нс. Таким образом, наблюдаемое в наших экспериментах SA неслучайно. RSA в растворах ТН вероятно в спектральной области короче 480 нм, а также в области 615-780 нм, где полоса триплетного поглощения имеет эффективное сечение, большее, чем для синглет-синглетного перехода [167]. Вместе с тем для водных растворов ТН имеется полоса с максимумом 275 нм, вызванная разрешенными ($\epsilon = 32000 \text{ литр} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) синглет-синглетными переходами типа $\sigma \rightarrow \sigma^*$ [156]. Этот переход вполне подходит для двухфотонного поглощения 10 нс импульсов на длине волны 532 нм. Таким образом, имеющиеся результаты для растворов ТН Z-сканы следует интерпретировать как SA + ТРА. Таким образом, наблюдающиеся процессы нелинейного поглощения 10 нс импульсов с длиной волны 532 нм для

тиазиновых красителей можно представить в виде эмпирической схемы, предложенной на рисунке 3.13.

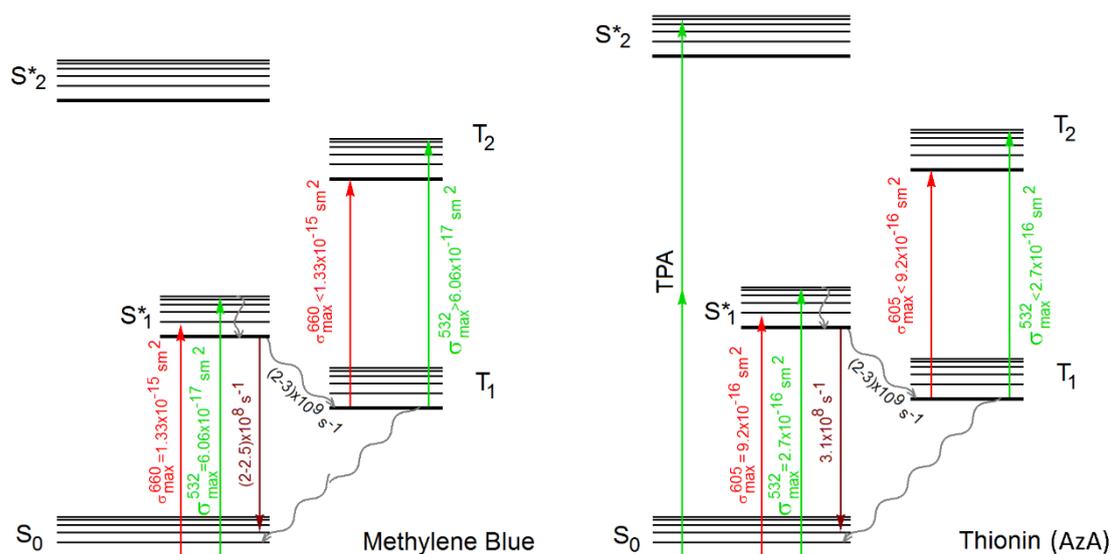


Рисунок 3.13 – Эмпирическая схема переходов в молекулах МВ, ТН (AzA), поясняющая механизм возникновения оптической нелинейности при воздействии 10 нс импульсов с длиной волны 532 нм [108]

В условиях нашего эксперимента можно наблюдать RSA в МВ, возможное за счет сильного триплет-триплетного поглощения на длине волны зондирующих импульсов (532 нм) и существенно меньшего синглетного поглощения. Как было замечено выше, в данной ситуации выполняется основное условие возникновения RSA: $\sigma_{S_0 \rightarrow S_1}^{532} < \sigma_{T_1 \rightarrow T_2}^{532}$. Для ТН и AzA ситуация несколько иная и $\sigma_{S_0 \rightarrow S_1}^{532} > \sigma_{T_1 \rightarrow T_2}^{532}$. Условие RSA не выполняется, т.к. данные красители имеют меньшую отстройку от резонанса. В результате наблюдается ТРА, реализующееся за счет поглощения красителями в УФ области вблизи длины волны 266 нм.

Исследования нелинейной рефракции при использовании Z – сканов в геометрии СА всех образцов растворов красителей Егу, МВ, AzA и ТН показали, что при использовании 10 нс, 532 нм импульсов нелинейная рефракция ниже уровня регистрации.

Выводы к третьей главе

1. Для водных растворов красителя Ery установлено, что наиболее вероятным механизмом нелинейно - оптического отклика в поле наносекундных лазерных импульсов с длиной волны 532 нм является насыщение поглощения (просветление), реализующегося, по-видимому, за счет перехода возбужденных молекул в триплетное состояние. Определена интенсивность насыщения, составившая $I_{sat} = 2.2 \times 10^6$ Вт/см².
2. Под действием наносекундных лазерных импульсов с длиной волны 532 нм мономеры ТН участвуют в процессах насыщения поглощения ($I_{sat} = 2.2 \times 10^6$ Вт/см²) и двухфотонного поглощения ($\beta_{ТН} = 5.7 \times 10^{-9}$ см Вт⁻¹); мономеры AzA – преимущественно в двухфотонном поглощении ($\beta_{AzA} = 3.5 \times 10^{-9}$ см Вт⁻¹) на фоне незначительного обратного насыщенного поглощения, а мономеры МВ - преимущественно в обратном насыщенном поглощении (фактор контраста $R=1.75$).
3. Обнаружено, что димеризация красителей ТН, AzA и МВ существенно ослабляет нелинейно-оптический отклик, связанный с мономерами этих красителей.

ГЛАВА 4 НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ И МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ

В данной главе представлен анализ результатов исследования нелинейно-оптических свойств коллоидных квантовых точек Ag_2S , CdS , $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ и гибридных ассоциатов с молекулами красителей Эритрозина, Метиленового Голубого, Тионина, Азура А, выполненных методом Z-сканирования с использованием 10 нс импульсов с длиной волны 532 нм.

4.1 Нелинейное поглощение и нелинейная рефракция лазерных импульсов в ансамблях коллоидных квантовых точек Ag_2S , CdS и $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ [139-142,147-150]

Рассмотрим нелинейно-оптические свойства коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, которые являлись одним из исходных компонентов гибридных ассоциатов с молекулами красителей. Кривые Z-сканирования записаны в геометрии с открытой апертурой (ОА) (рисунок 4.1, слева) и закрытой апертурой (СА) (рисунок 4.1, справа). В случае геометрии с ОА, как правило, наблюдали симметричный провал в нормализованном пропускании. Величина этого провала $|\Delta T_{\text{макс}}|$ составляла 0.3 и 0.5 для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип I) и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип II). Кроме того, величина провала в нормализованном пропускании в фокальной плоскости $|\Delta T_{\text{макс}}|$ составляла 0.3 для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ и не превышала 0.1 для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип III) с люминесценцией при 880 нм. Уменьшение нормализованного пропускания, как упоминалось в главе 2, возможно либо в результате реализации RSA за счет двухквантовых переходов в КТ Ag_2S через реальные собственные или локализованные состояния, либо в результате двухфотонного поглощения через виртуальные состояния [13,34,49,50,129].

В данном случае для рассматриваемых образцов нелинейное поглощение наблюдали при энергиях импульса более 0.11 мДж. В то же время, для данной серии образцов нелинейные рефракционные свойства проявляются

при меньших энергиях зондирующих импульсов (0.05 мДж) по сравнению с нелинейным поглощением.

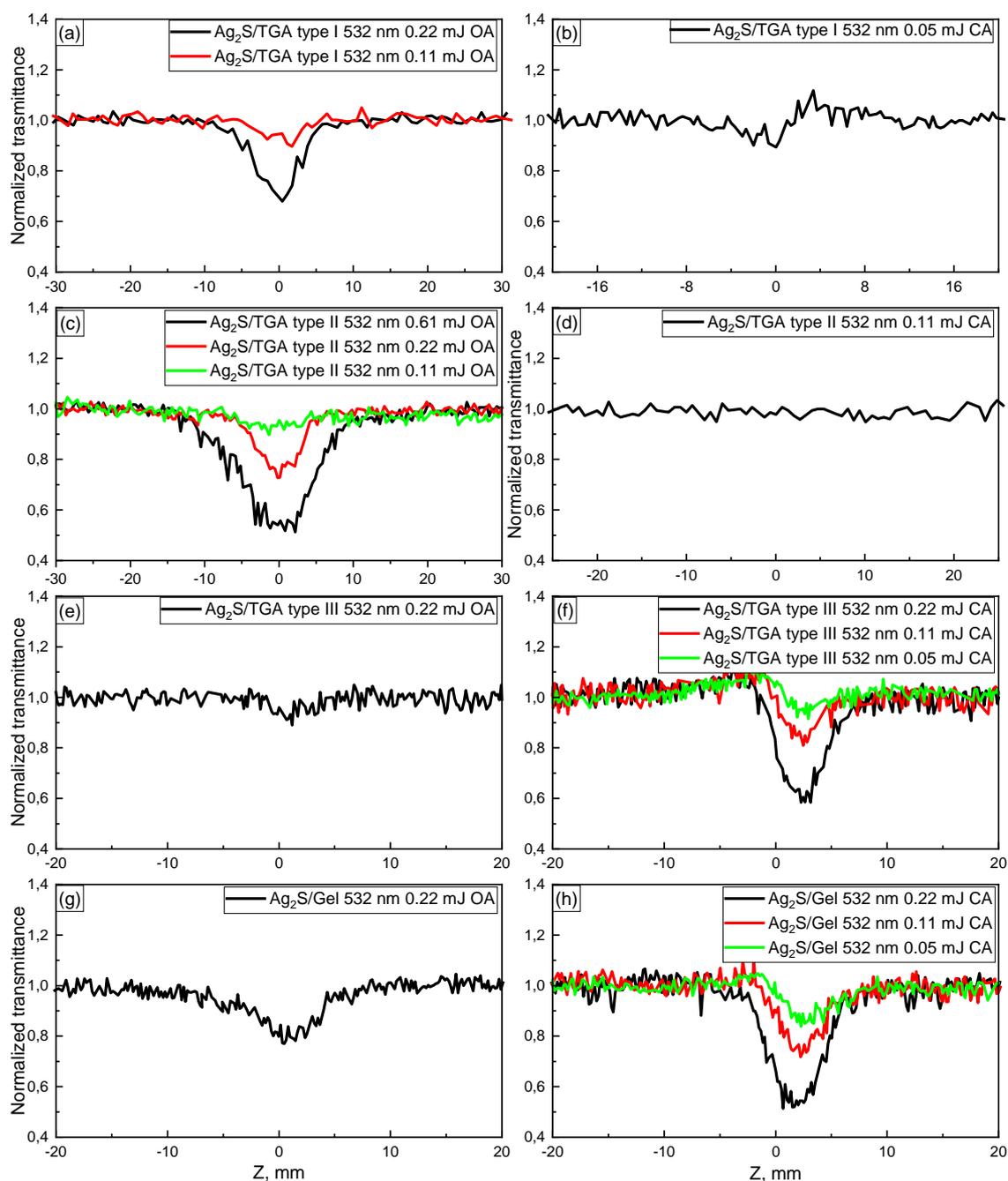


Рисунок 4.1 – Кривые Z-сканов коллоидных квантовых точек Ag_2S [139-142]

Все исследуемые в данном параграфе образцы КТ можно разделить на два типа по механизму наблюдаемой в них люминесценции. Образец с максимумом экситонной люминесценции около 620 нм ($\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ I) имел максимум полосы поглощения в основном состоянии экситона в области 590 нм (рисунок 4.2), т.е. излучение с длиной волны 532 нм поглощалось КТ

однофотонно. Для трёх других образцов КТ Ag_2S максимум полосы поглощения в основное состояние экситона был расположен в коротковолновой спектральной области относительно излучения 532 нм и однофотонное возбуждение было неэффективно (рисунок 4.2). Это обстоятельство указывает на принципиально разные механизмы, реализующиеся для процессов нелинейного поглощения этими образцами лазерных импульсов.

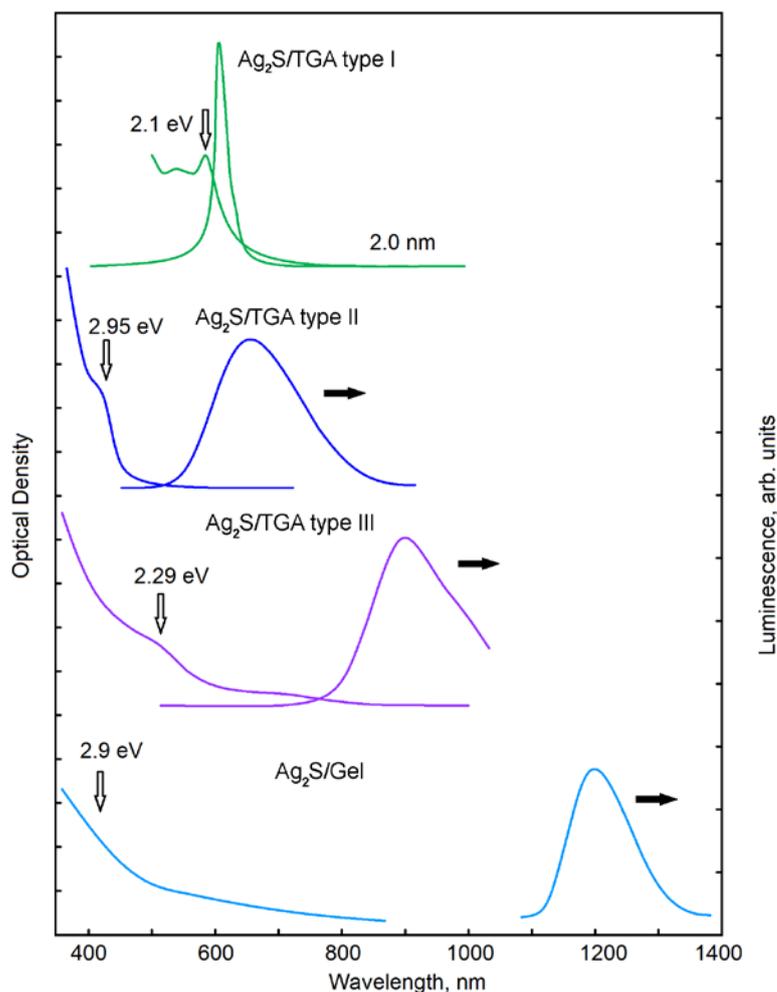


Рисунок 4.2 –
Спектры оптического
поглощения и
фотолюминесценции
растворов
коллоидных КТ Ag_2S
[139-142]

На рисунке 4.3 представлена зависимость показателя поглощения растворов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ от интенсивности пробного излучения, построенная из экспериментальных кривых Z – сканирования, представленных на рисунке 4.1. Видно, все три кривые на начальном участке резко возрастают, достигая некоторого уровня. Как обсуждалось в предыдущей главе, такой вид кривых соответствует случаю RSA с участием реальных уровней.

Если предположить, что центры рекомбинационной люминесценции играют роль резонансных уровней для двухфотонных переходов вверх в КТ Ag_2S [129], то необходимо, чтобы максимум полосы соответствующего перехода был расположен максимально близко к длине волны излучения (532 нм).

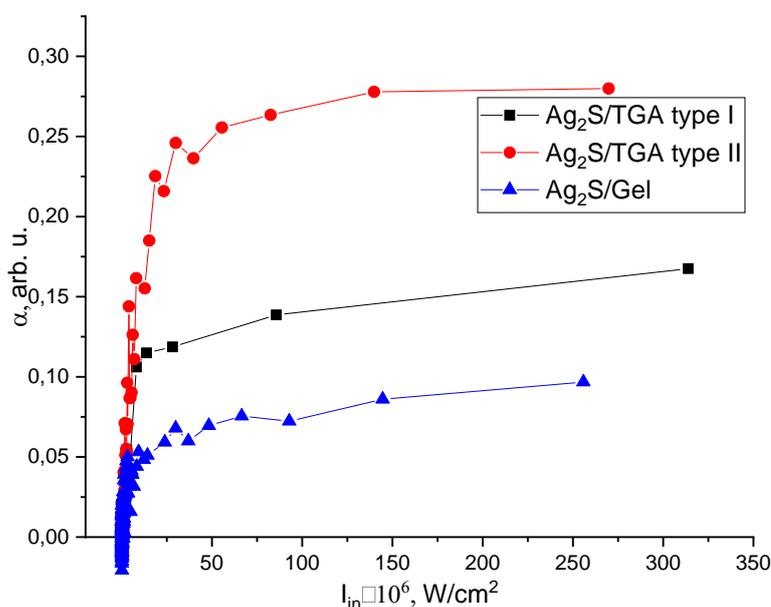


Рисунок 4.3 –
Зависимость
показателя
поглощения растворов
КТ Ag_2S от
интенсивности
пробного излучения

Кроме того, сечение поглощения второго кванта должно быть больше сечения поглощения первого кванта. Таким условиям наилучшим образом удовлетворяют КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип II) с пиком рекомбинационной люминесценции при 660 нм. Действительно, для этого образца КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ наблюдается максимальные изменения нормализованного пропускания $|\Delta T_{\text{макс}}|=0.5$ вблизи фокальной плоскости линзы, проявляющиеся в виде провала на кривой Z-сканирования вблизи фокальной плоскости линзы.

Z-сканы для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип III), обладающих максимумом полосы люминесценции, расположенном вблизи 880 нм, демонстрируют существенно меньший провал в нормализованном пропускании образца.

В образце $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип I) картина Z – скана, характерная для RSA возникала, по-видимому, благодаря поглощению свободными носителями заряда, на что было указано в работе [62]. Необходимо отметить, что для КТ CdSe , CdS , CdTe и др. при возбуждении экситона наблюдается, как правило, полоса просветления. Полоса наведённого поглощения при этом не

формируется. По-видимому, в формировании наведённого поглощения в КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип I) ключевую роль играют дефекты, накопление зарядов на которых, способствует затем проявлению поглощения свободными носителями заряда.

Необходимо обратить внимание на то, что для двух сравниваемых образцов имело место различное состояние интерфейсов. Оно проявлялось в разных механизмах возникновения люминесценции (экситонная и рекомбинационная), и было определено на стадии синтеза образцов по условиям кристаллизации в избытке серы (тип II) или при ее отсутствии (тип I). Эффект RSA проявлялся в меньшей степени для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип III) (обладающих люминесценцией в области 880 нм) и для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, в которых наблюдали люминесценцию с максимумом при 1205 нм. Существенная расстройка условий резонанса для двухфотонных переходов с участием центров люминесценции является наиболее вероятной причиной этой закономерности.

Закономерности кинетики затухания люминесценции всех исследуемых образцов коллоидных КТ Ag_2S свидетельствуют о существенно разных свойствах наблюдаемого свечения (рисунок 4.4). Наблюдаемые кривые затухания люминесценции для всех образцов во временном диапазоне 0.1 – 1000 нс имеют сложную мультиэкспоненциальную зависимость и разные средние времена жизни люминесценции. Данная особенность определяется как дисперсией КТ по размерам, так и наличием разнообразных каналов тушения люминесценции [43,46]. Анализ кривых затухания люминесценции показывает наличие начальной – быстрой компоненты с характерными временами порядка единиц наносекунд и медленной компоненты, на временной шкале сотен наносекунд. Особое внимание обратим на первые 10 нс кривых затухания люминесценции. При такой длительности импульсов лазера вклад в нелинейно-оптические свойства будут давать только состояния, которые в течение этого времени остаются возбуждёнными.

Для образцов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип I) с экситонной люминесценцией (620 нм) быстрая компонента имеет максимальный вклад и постоянную времени начального участка около 0.8 нс. При этом за первые 10 нс

интенсивность люминесценции затухает в 1000 раз от начального значения. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип III) с рекомбинационной люминесценцией, максимум которой расположен около 880 нм, быстрая компонента имеет постоянную времени около 2 нс, и люминесценция за первые 10 нс уменьшается в 50 раз. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип II) с рекомбинационной люминесценцией с максимумом около 660 нм постоянная времени начального участка около 0.8 нс. Однако вклад медленной компоненты большой, и люминесценция за 10 нс затухает всего в 5 раз.

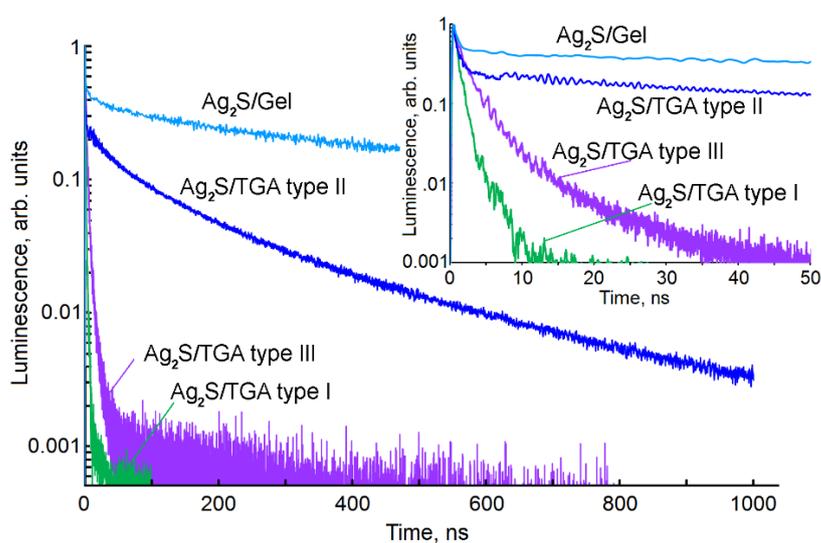


Рисунок 4.4 – Кривые затухания люминесценции коллоидных КТ Ag_2S [139-142]

Наиболее долгоживущий центр люминесценции оказывается для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с самым длинноволновым максимумом при 1205 нм. Быстрая компонента имеет время жизни около 2 нс и минимальный вклад. Уменьшение интенсивности люминесценции за первые 10 нс происходит лишь в 2.5 раза.

Эффективность обнаруженных оптических нелинейностей оказалась согласована со значением времени жизни возбужденного люминесцентного состояния КТ Ag_2S и условием для резонанса величины падающих фотонов и энергетических уровней центров люминесценции. В частности, RSA наблюдали наиболее эффективно для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, обладающих рекомбинационной люминесценцией с пиком при 660 нм и эффективной шириной запрещенной зоны 2.95 эВ. При этом быстрая компонента кинетики длительностью 0.8 нс имеет наименьший спад (~5 раз). В случае образцов с люминесценцией при 880 нм и 1205 нм эффект RSA уменьшается, что вызвано

со значительным нарушением условий резонанса энергии переходов с падающим излучением (532 нм). В пользу участия центров люминесценции в формировании RSA говорят также данные, полученные для КТ Ag₂S/TGA (тип I), обладающих экситонной люминесценцией (620 нм). В этом случае интенсивность люминесценции за первые 10 нс уменьшается в 50 раз. При этом отсутствует рекомбинационная люминесценция и RSA.

Таким образом, основной нелинейно-оптический процесс, приводящий к нелинейному поглощению в коллоидных КТ Ag₂S/TGA и Ag₂S/Gel, определяется RSA с участием реальных уровней дефектов, по-видимому, центров рекомбинационной люминесценции.

Обработку полученных экспериментальных Z-сканов осуществляли аппроксимацией теоретической кривой, описываемой уравнением (2.31) [93], экспериментальных зависимостей. Для всех приведенных выше образцов были получены значения коэффициента нелинейного поглощения при энергии зондирующих импульсов 0.22 мДж: КТ Ag₂S/TGA тип I – $\beta = 6.0 \times 10^{-9}$ см Вт⁻¹; КТ Ag₂S/TGA тип II – $\beta = 2.5 \times 10^{-9}$ см Вт⁻¹; КТ Ag₂S/TGA тип III – $\beta = 1.0 \times 10^{-9}$ см Вт⁻¹; КТ Ag₂S/Gel – $\beta = 3.0 \times 10^{-9}$ см Вт⁻¹. Значения коэффициента нелинейного поглощения сопоставимы с аналогичными данными для тиазиновых красителей (MB, TH, AzA), и незначительно отличаются друг от друга. Однако, как и в случае RSA, наблюдаемого в растворах MB, этот параметр носит условный характер, поскольку строгий смысл он имеет только при двухфотонном поглощении.

Наряду с нелинейным поглощением лазерных импульсов с длиной волны 532 нм, в ансамблях коллоидных КТ Ag₂S наблюдали нелинейную рефракцию. На рисунке 4.5 представлены Z – сканы, записанные при закрытой апертуре (CA) и использовании импульсов с энергией 0.06 мДж. Для исследования механизма нелинейной рефракции использовали дополнительную серию образцов КТ Ag₂S с измененным состоянием интерфейсов, в которых выполнена дополнительная температурная обработка коллоидного раствора и замена пассиватора TGA на L-cys (КТ Ag₂S/TGA, тип III-VI).

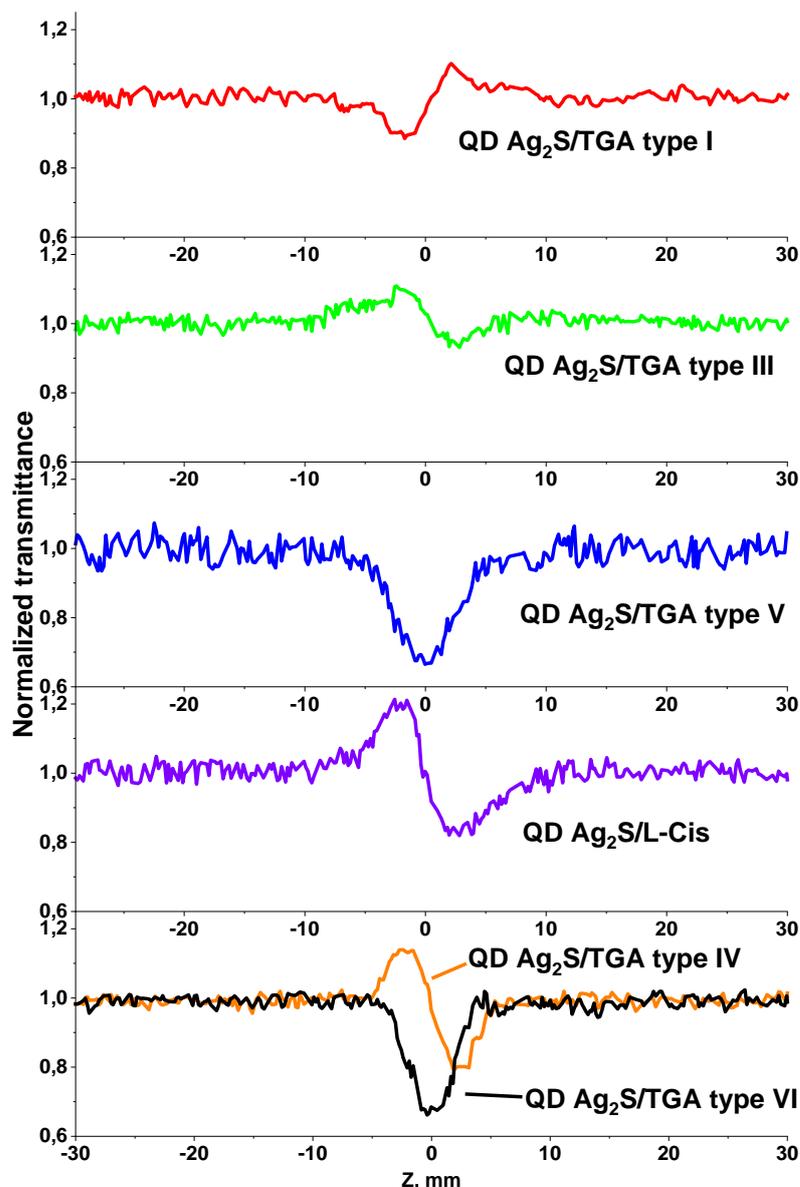


Рисунок 4.5 – Z-сканы, записанные в схеме с СА для КТ Ag_2S , синтезированные в различных условиях (532 нм, 0.06 мДж)

Кривые Z- сканирования, полученные в геометрии с СА, сильно отличались друг от друга (рисунок 4.5). На рисунке 4.5 не приведен Z-скан от КТ $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$ типа II, обладающих люминесценцией с максимумом при 660 нм, поскольку в схеме с СА заметная нелинейная рефракция отсутствовала.

Z-скан от образца КТ $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$ типа I, обладающего экситонной люминесценцией при 620 нм, полученный в схеме с СА, представлял собой асимметричную относительно фокальной плоскости кривую, проходящую через точку $T(z = 0) = 0$ (рисунок 4.5). Такая зависимость соответствует случаю нелинейной рефракции в образце, вызванной эффектом фокусировки. Она получена при энергии импульса, составляющей 0.06 мДж. При этом

значении в образце не достигнут порог для проявления нелинейного поглощения.

Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип III), обладающего люминесценцией с максимумом при 880 нм и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, люминесцирующих в области 1205 нм, наблюдали ассиметричные кривые Z- сканирования. В Z-сканах при приближении к фокальной плоскости линзы слева наблюдали сначала рост нормализованного пропускания, а затем его резкое уменьшение и, наоборот (рисунок 4.1). При этом Z-сканы не содержали точку $T_{(z=0)} = 0$. Это означает, что наряду с основным сигналом нелинейной рефракции, вызванной эффектом дефокусировки, при используемых энергиях импульса наблюдается также RSA.

Нелинейная рефракция в КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип I), проявляющаяся в виде фокусировки излучения, указывает на положительное изменение показателя преломления под действием излучения. В работе [46] показано, что для наночастиц Ag_2S размером 3.0 нм характерен отрицательный температурный коэффициент показателя преломления $dn/dT = -1.17 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Таким образом, наблюдаемая в этом образце нелинейная рефракция имеет нетепловую природу. В этом случае для образца КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип I) излучение второй гармоники $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ лазера (532 нм) попадает в область сильного собственного поглощения. Изменение показателя преломления возникает за счет фотовозбуждения носителей заряда и заполнения энергетических состояний КТ Ag_2S [38,62]. Из элементарной теории дисперсии для двухуровневой системы (оптический переход с одной длиной волны) известна прямо пропорциональная связь показателя преломления и концентрации носителей заряда: $\Delta n \sim N$ (выражение 1.18). В таком случае изменение концентрации носителей заряда на состояниях КТ при поглощении излучения приведёт к изменению показателя преломления. В случае многоуровневой системы (КТ с локализованными состояниями) показатель преломления будет определяться заселённостью всех уровней энергии. В общем случае коэффициент нелинейной рефракции может, как увеличиваться, так и уменьшаться (например, [40]).

Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип III) и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ (рис. 4.1 и рис. 4.5) знак

наблюдаемой рефракции совпадает со знаком тепловой. Поэтому установление механизма нелинейной рефракции затруднено. Для однозначного решения этой проблемы рассмотрим кривые Z – сканирования дополнительной серии образцов КТ Ag_2S , отличающихся состоянием интерфейсов.

Для образца КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (2.9 нм), подвергнутых дополнительному созреванию при температуре + 60 °С (тип V), нелинейная рефракция отсутствовала и Z -скан представлял собой симметричный относительно фокальной плоскости ($z = 0$) провал глубиной 0.65 (рис. 4.5).

Замена пассиватора TGA на L-cys и формирование КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ (1.7 нм) приводит к несимметричному Z -скану относительно фокальной плоскости с максимумом для отрицательных значений ($T_{\max} = 1.2$) и минимумом для положительных ($T_{\min} = 0.82$) (рисунок 4.5). При этом кривая для $Z = 0$ также проходит вблизи $T = 1$. Наблюдаемая форма Z -скана указывает на формирование отрицательной нелинейной рефракции. Необходимо заметить, что образцы $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип III) и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип V) обладают одинаковым поглощением на длине волны 532 нм, и количество выделяющегося тепла в них эквивалентно. Таким образом, несмотря на отрицательный знак нелинейного показателя, обнаруженные различия в кривых Z - сканирования не могут быть объяснены тепловой рефракцией.

Следующий экспериментальный факт, который необходимо отметить, это исчезновение рефракции, характерной для $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип IV) при изменении структуры интерфейса из-за добавления дополнительного стабилизатора – желатины (КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип VI)). Добавление желатины к коллоидному раствору КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип IV) приводит к возникновению симметричного провала в нормализованном пропускании относительно $Z = 0$, достигающий значения $T = 0.6$. Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о возникновении в большинстве образцов КТ Ag_2S нелинейной рефракции нетеплового характера.

Для окончательного подтверждения этого предположения сравним коэффициенты нелинейной рефракции, полученные из экспериментальных кривых Z – сканирования с коэффициентом тепловой рефракции при

использованных нами энергиях импульса. Оценки величины коэффициента нелинейной рефракции выполнены с использованием выражения (2.31):

Полученные значения представлены в таблице 4.1.

Для оценки величины тепловой рефракции необходимо решить уравнение теплопроводности

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T'}{\partial t} = Q + \kappa \cdot \Delta T' \quad (4.1)$$

где κ - коэффициент теплопроводности вещества, $\rho \cdot C_p$ - удельная теплоёмкость единицы объёма, T' - температура среды, $\Delta T'$ - изменение температуры, вызванное нагреванием среды лазерным излучением, Q - распределение источников тепла в системе СГС, имеющее вид:

$$Q = \frac{\alpha |E|^2 c n}{8\pi} \quad (4.2)$$

где α - коэффициент поглощения, c - скорость света, n - показатель преломления раствора, E - напряжённость электрического поля падающего излучения. Аналитическое решение этого уравнения в общем виде невозможно. В случае импульсного излучения слагаемое теплопроводности мало и им пренебрегают. Тогда решение уравнения теплопроводности позволит получить нелинейный показатель преломления в виде:

$$\gamma = n_2 \frac{4\pi}{c n_0} = \frac{1}{4n_0} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \cdot \alpha \cdot \frac{t_{умн}}{\rho \cdot C_p} = \frac{1}{4n_0} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \cdot \frac{D}{l \ln 10} \cdot \frac{t_{умн}}{\rho \cdot C_p} \quad (4.3)$$

где $\alpha = D(l \ln 10)^{-1}$, где D - оптическая плотность на длине волны излучения, l - толщина кюветы. Здесь γ [м²/Вт], $t_{умн}$ [с], l [см], ρ [г/см³], C_p [эрг·г⁻¹·К⁻¹].

Выбор приближения, используемого при решении уравнения тепловой диффузии, основывался на оценке времени формирования теплового равновесия в соответствии с выражением

$$\tau = \frac{\omega_0^2}{D} \quad (4.4)$$

где ω_0 - радиус перетяжки пучка, D - коэффициент диффузии. Для нашего случая при $\omega_0 = 35$ мкм = 3.5×10^{-5} м и $D = 1.04 \cdot 10^{-7}$ м²/с время отклика составляет 11.7 мс, что значительно превышает длительность лазерного импульса в 10 нс. С другой стороны, в работе использовалась низкая частота

повторения импульсов 1 Гц, что препятствует накоплению тепловой рефракции от предыдущих импульсов. Результаты оценки нелинейного показателя преломления γ , обусловленного нагреванием среды с помощью выражения (4.3), представлены также в таблице 4.1. Видно, что значение γ для тепловой рефракции как минимум на 2 порядка меньше, чем наблюдаемое в эксперименте. Рассчитанное значение для γ^{heat} показывает, что тепловые эффекты в случае 10 нс импульсов пренебрежимо малы. Более того, они меньше предела обнаружения нелинейной рефракции для нашей установки при энергии импульса 0.06 мДж, составляющей $5 \cdot 10^{-16}$ см²/Вт.

Таблица 4.1 – Результаты оценки параметров нелинейной рефракции и нелинейного поглощения и тепловой линзы

Образец	Ag ₂ S/TGA I	Ag ₂ S/TGA III	Ag ₂ S/TGA V	Ag ₂ S/L- Cis	Ag ₂ S/TGA IV	Ag ₂ S/TGA VI
OD на 532нм	0.106	0.743	0.985	0.362	0.106	0.093
α , см ⁻¹	0.092	0.645	0.789	0.314	0.092	0.081
$\gamma^{\text{heat}} \cdot 10^{-17}$, см ² /Вт выражение (4.3)	-0.41	-2.89	-3.53	-1.41	-0.41	-0.38
$\gamma \cdot 10^{-15}$, см ² /Вт выражение (2.31)	5.70	-4.80	-	-9.00	-7.10	-
$\beta \cdot 10^{-9}$, см/Вт выражение (2.31)	-	-	1.25	-	0.17	3.20

Таким образом, обнаруженная нелинейная рефракция даже в случае отрицательного изменения показателя преломления под действием излучения в КТ Ag₂S (III-VI) и КТ Ag₂S/L-Cis не связана с нагреванием образца. Наиболее вероятным механизмом нелинейной рефракции являются эффект “band filling” в КТ Ag₂S с участием уровней размерного квантования, а также примесных локализованных состояний и поглощения свободными носителями заряда. Принципиальной особенностью исследуемых образцов КТ Ag₂S является наличие рекомбинационной люминесценции с участием дефектов (рисунок

4.2). В этом случае величина нелинейной добавки к показателю преломления Δn определяется всей системой имеющихся энергетических уровней, в числе которых центры рекомбинационной люминесценции и ловушки. Поэтому выражение (1.18) использовать невозможно.

Проведенные методом Z-сканирования в схеме с СА исследования свидетельствуют о существовании на длине волны 532 нм эффекта нелинейной рефракции для синтезированных в разнообразных условиях образцах коллоидных КТ Ag_2S . При этом вклад тепловой рефракции в наблюдаемый эффект для исследуемых образцов оказался на 2 порядка меньше, чем наблюдаемое значение коэффициента нелинейной рефракции. Обнаружено, что на знак нелинейной рефракции и ее величину влияет состояние интерфейсов, сказывающееся на характере люминесценции (экситонная и рекомбинационная), а также на структуре локализованных состояний. В частности, добавление желатины в коллоидный раствор КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ уменьшает эффект дефокусировки до нуля. При этом полоса люминесценции сдвигается в длинноволновую область. Для образцов с наибольшим временем жизни рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S имеет место наиболее выраженный эффект дефокусировки, что косвенно указывает на проявление эффекта «band filling», связанного с фотовозбуждением носителей заряда и заполнением/фотоионизацией локализованных состояний, включая уровни центров рекомбинационной люминесценции.

Для КТ CdS и КТ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ обнаружено отсутствие нелинейной рефракции и нелинейного поглощения в поле наносекундных импульсов с длиной волны 532 нм (рисунок 4.6).

В спектре поглощения КТ CdS наблюдается особенность вблизи 3.17 эВ (рисунок 4.7), обусловленная поглощением в основное состояние экситона. Край поглощения оказался сдвинутым в коротковолновую сторону относительно края поглощения объемного кристалла CdS , расположенного в области 2.38 эВ за счет размерного эффекта [173]. При возбуждении излучением с длиной волны 375 нм наблюдалась люминесценция с максимумом полосы при 585 нм для КТ CdS (рисунок 4.7), возникающая в

результате донорно-акцепторной рекомбинации [174]. Это указывает на наличие локализованных состояний в КТ CdS, которые могут участвовать в переходах и процессах обмена носителями заряда между компонентами гибридных ассоциатов и формировать “гибридный” нелинейно-оптический отклик.

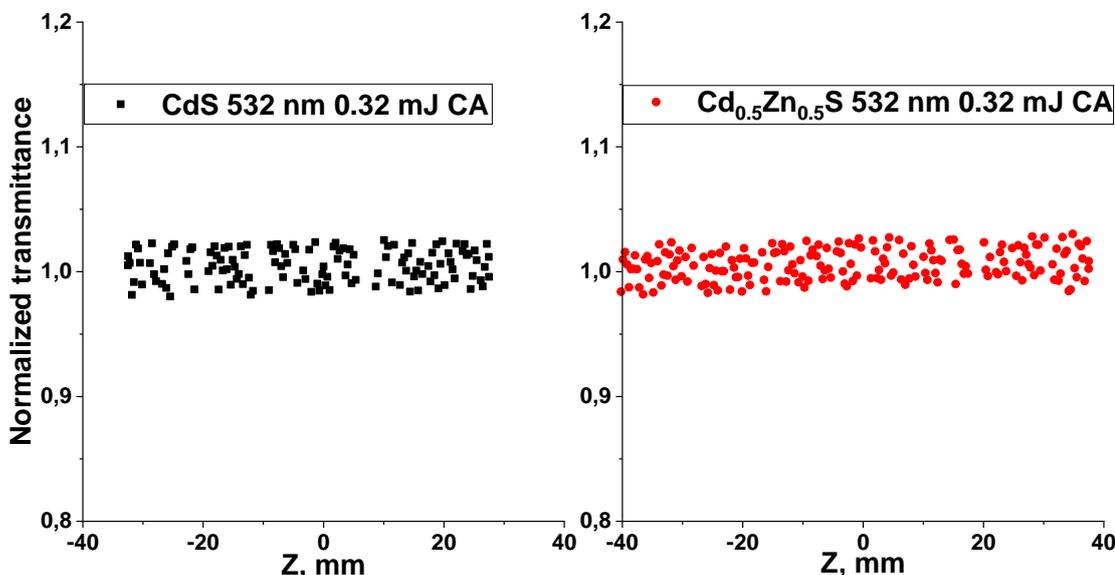


Рисунок 4.6 – Z-сканы КТ CdS [147] и КТ Cd_{0.5}Zn_{0.5}S [148-150] в геометрии с СА

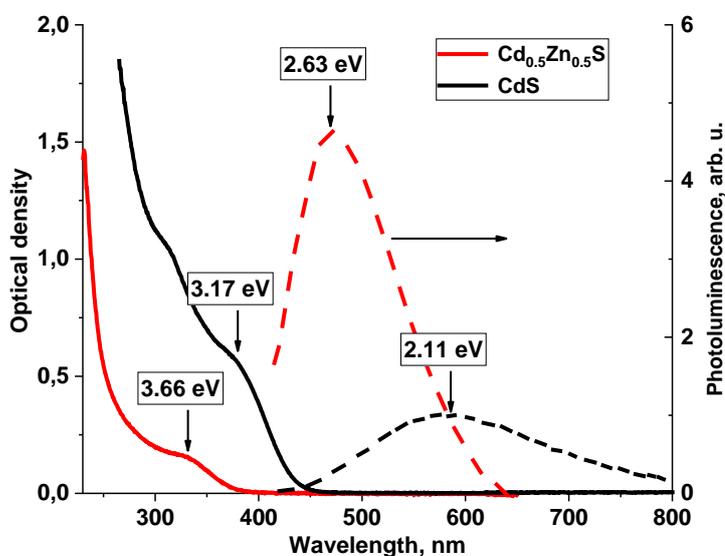


Рисунок 4.7 – Спектры оптического поглощения и люминесценции КТ CdS и КТ Cd_{0.5}Zn_{0.5}S. Люминесценция КТ CdS излучением $\lambda = 375$ нм, КТ Cd_{0.5}Zn_{0.5}S - $\lambda = 313$ нм [147-150]

В спектре оптической плотности КТ Cd_{0.5}Zn_{0.5}S наблюдали особенность вблизи 3.66 эВ (рисунок 4.7), вызванную размерным эффектом в экситонном

поглощении, поскольку край фундаментального поглощения кубических кристаллов $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ расположен в области 3.0 эВ. При возбуждении излучением с длиной волны 313 нм установлена люминесценция КТ с максимумом при 470 нм (рисунок 4.7), которая возникает в результате донорно-акцепторной рекомбинации. Таким образом, отсутствие заметного нелинейно-оптического отклика в КТ CdS и $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ свидетельствует об отсутствии условий для резонансных переходов, обеспечивающих эффект RSA и заполнения состояний, определяющих нелинейную рефракцию.

Выводы к четвертой главе

1. Для КТ Ag_2S методом Z-сканирования обнаружено два типа оптических нелинейностей в поле 10 нс лазерных импульсов: обратного насыщенного поглощения и нелинейной рефракции.
2. Эффективность возникновения RSA согласована со значением времени жизни возбужденного люминесцентного состояния КТ Ag_2S и условием для резонанса энергий фотонов и ионизации уровней центров люминесценции. В частности, RSA наблюдали наиболее эффективно для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, обладающих рекомбинационной люминесценцией вблизи 660 нм при значении ширины эффективной запрещенной зоны 2.95 эВ, при том, что быстрая компонента кинетики длительностью 0.8 нс имеет наименьший спад (~5 раз). В случае образцов КТ Ag_2S , обладающих с люминесценцией при 880 нм и 1205 нм эффект RSA уменьшается, что вызвано значительным нарушением условий резонанса для двухквантовых переходов с участием уровней центров люминесценции. В пользу участия центров люминесценции в формировании RSA говорят также данные, полученные для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (тип I), обладающих экситонной люминесценцией (620 нм). В этом случае интенсивность люминесценции за первые 10 нс уменьшается в 50 раз, отсутствует рекомбинационная люминесценция и RSA.
3. Обнаружено, что состояние интерфейсов КТ Ag_2S влияет на знак и величину нелинейной рефракции в КТ Ag_2S а также на характер люминесценции (экситонная и рекомбинационная) и структуру

локализованных состояний. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, обладающих экситонной люминесценцией (620 нм), имеет место фокусировка излучения, для остальных образцов – дефокусировка. Существенное изменение состояния интерфейса КТ Ag_2S может, как усиливать эффект дефокусировки (замена пассиватора КТ Ag_2S с TGA на L-cis), так и ослаблять его (добавление желатины в коллоидный раствор КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$). Показано, что вклад тепловой рефракции в наблюдаемый эффект дефокусировки в образцах КТ Ag_2S на 2 порядка меньше, чем наблюдаемое значение коэффициента нелинейной рефракции. Для образцов с наибольшим временем жизни рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S имеет место наиболее выраженный эффект дефокусировки, что косвенно указывает на проявление эффекта «band filling», связанного с фотовозбуждением носителей заряда и заполнением/фотоионизацией локализованных состояний, включая уровни центров рекомбинационной люминесценции.

ГЛАВА 5 НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТОВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ И МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ

5.1 Нелинейно-оптические свойства ассоциатов квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с молекулами Эритрозина [146]

В данном параграфе рассматриваются нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ и молекул Ery. Это рассмотрение базируется на материалах главы 3 и параграфа 4.1, в которых обсуждаются результаты исследования нелинейно-оптических свойств компонентов этих ассоциатов. Методики получения гибридных ассоциатов и их компонентов описаны в главе 2.

На рисунке 5.1 приведены данные, демонстрирующие проявления “гибридных” нелинейно-оптических свойств ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{Ery}$, обнаруженные при воздействии 10 нс импульсов на длине волны 532 нм методом Z-сканирования в геометрии с закрытой апертурой.

Кривая Z-сканирования для гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{Ery}$ при энергии пробных импульсов 0.06 мДж представляет собой несимметричную относительно фокальной плоскости кривую с пиком для отрицательных значений z и провала для положительных значений z . Полученная зависимость указывает на формирование нелинейной рефракции отрицательного знака. Отмечается также, что кривая в $Z = 0$ проходит ниже $T = 1$. Это указывает также на нелинейное поглощение.

Для чистых КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, при этой же энергии пробных импульсов (0.06 мДж), кривая Z-скана представляет собой прямую линию вблизи единицы нормализованного пропускания, что говорит об отсутствии нелинейной абсорбции и нелинейной рефракции в пределах чувствительности установки Z-сканирования. Условия записи данного Z-скана отличались от тех, в которых обнаружена нелинейная рефракция, описанная в п.4.1, когда концентрация КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ была в 2 – 3 раза выше (плотность 0.8), чем в гибридных ассоциатах и образцах сравнения (0.4). Проявление эффекта

дефокусировки для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, сравнимого по величине с дефокусировкой для гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{Ery}$, возникающей при 0.05-0.06 мДж, наблюдается лишь при энергии пробных импульсов 0.16 мДж (рисунок 5.1). Для раствора красителя Ery в геометрии с СА наблюдается только SA (глава 3).

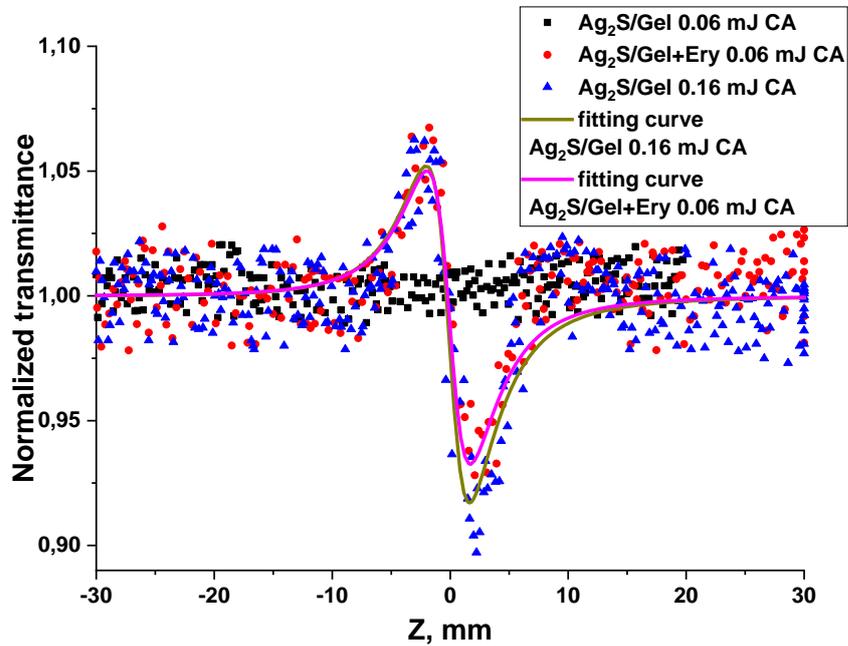


Рисунок 5.1 – Z-сканы гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{Ery}$ и чистых КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ в геометрии с закрытой апертурой [146]

Таким образом, для ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{Ery}$ нелинейная рефракция проявляется при значениях энергии пробных импульсов более чем в 2.5 раза меньших по сравнению с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$. То есть гибридная ассоциация Ery и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ позволяет увеличить коэффициент нелинейного показателя преломления γ .

Z-сканы в геометрии с открытой апертурой (ОА) свидетельствуют о нелинейном поглощении в КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ и ассоциатах КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{Ery}$ (рисунок.5.2). Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ кривые Z-сканирования имели симметричный относительно фокальной плоскости линзы провал (рисунок 5.2). Наблюдаемое при значениях энергии импульса 0.32 мДж нелинейное поглощение обусловлено RSA, происходящим с участием локализованных состояний. Для Ery кривая Z-сканирования указывает на высокий уровень насыщенного поглощения. Кривая Z-сканирования в геометрии с ОА для гибридных

ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{Ery}$ практически не отличается от кривой Z-сканирования для чистых КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ для энергии импульса 0.32 мДж.

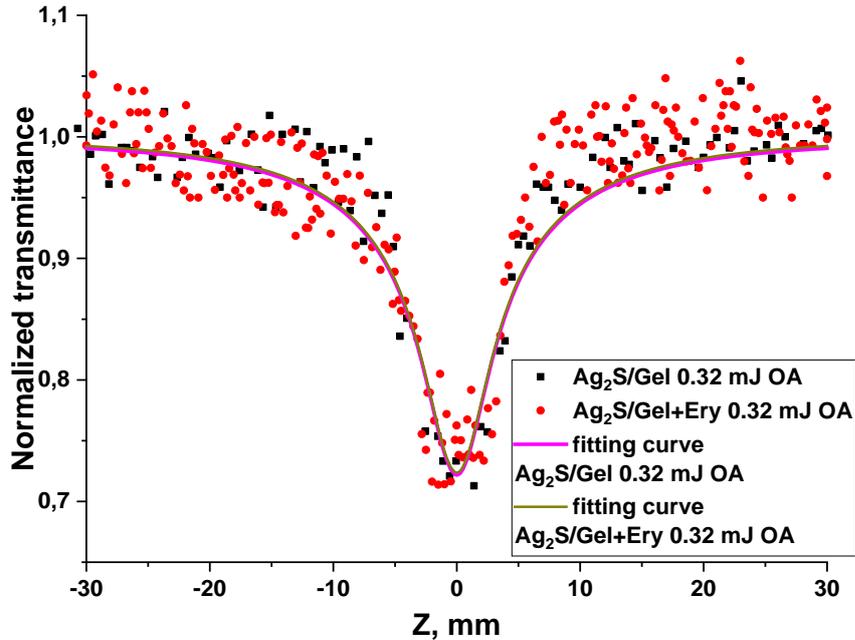


Рисунок 5.2 - Z-сканы гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{Ery}$ и чистых КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ в геометрии с открытой апертурой [146]

Знак нелинейной рефракции в экспериментальных Z-сканах как чистых КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, так и гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ery}$ совпадает с тепловой рефракцией. Однако объяснить изменение величины нелинейного показателя преломления n_2 в рамках теплового механизма не представляется возможным, как было выяснено в параграфе 4.1. Как следует из спектров поглощения (рисунок 4.10), для образца КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ поглощается около 65 % падающего излучения, для Ery – 75 % и для $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{Ery}$ – около 90 %, т.е. выделяющаяся тепловая энергия для всех трёх образцов отличается не более 40 %. В таком случае тепловая рефракция для всех трех образцов должна иметь близкие значения. Однако эксперимент показывает иное.

Оценка показателя нелинейного преломления и коэффициента нелинейного поглощения была получена путем аппроксимации экспериментальных Z-сканов уравнением (2.31) [93]. Для образцов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ и гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{Ery}$ коэффициент нелинейного поглощения $\beta=2.5 \times 10^{-9}$ см/Вт, коэффициент нелинейного преломления – $\gamma=-1.2 \times 10^{-14}$ см²/Вт и $\gamma=-2.5 \times 10^{-14}$ см²/Вт соответственно.

Аналогичные значения для сульфида серебра были определены в работе [61] для лазерных импульсов длительностью 60 фс. На таких временах отсутствует тепловая рефракция.

Для определения причин изменения нелинейно-оптического отклика при гибридной ассоциации обратимся к спектральным свойствам гибридных ассоциатов. Спектры поглощения (рисунок 5.3) и люминесценции (рисунок 5.4) КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, Ery и их смесей показывают несколько особенностей, указывающих на взаимодействие между компонентами и их сборку в гибридные ассоциаты. Взаимодействие КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с молекулами Ery проявляется в незначительном батохромном сдвиге пика полосы поглощения мономерами Ery от 532 до 536 нм. Также обнаружено увеличение полуширины полосы поглощения красителя Ery на 18–20% (рисунок 5.3).

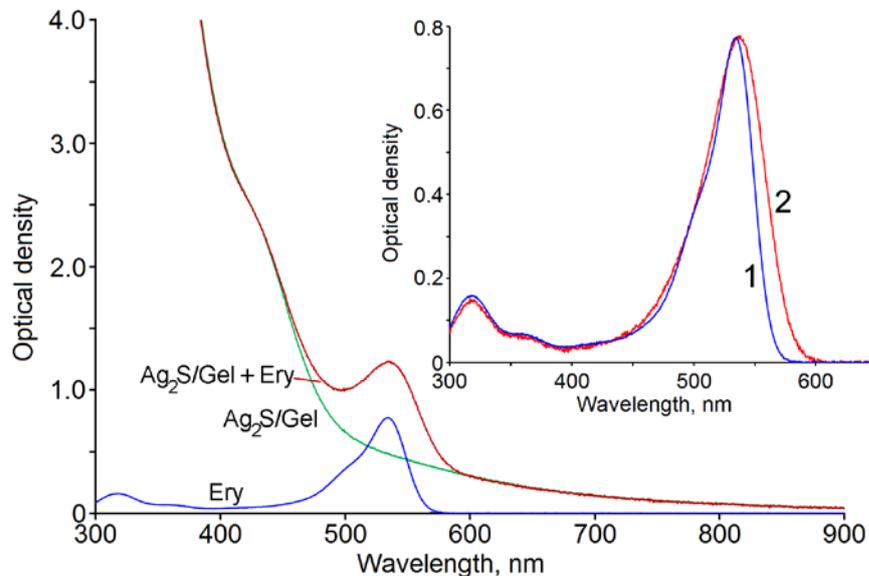


Рисунок 5.3 – Спектры поглощения растворов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, молекул Ery и их ассоциатов. На вставке показаны спектры поглощения молекул Ery – 1 разностный спектр поглощения – 2 [146]

Кроме того, при гибридной ассоциации КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с молекулами Ery наблюдалось тушение ИК рекомбинационной люминесценции КТ, по сравнению с образцами чистых КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ в эквивалентной концентрации. Одновременно наблюдалось сильное тушение люминесценции Ery при гибридной ассоциации (рисунок 5.4). Почти полное гашение свечения обоих компонентов при гибридной ассоциации указывает на перенос фотоэлектрона.

Характерное время такого процесса, как правило, находится в пределах 10^{-12} – 10^{-11} с [7].

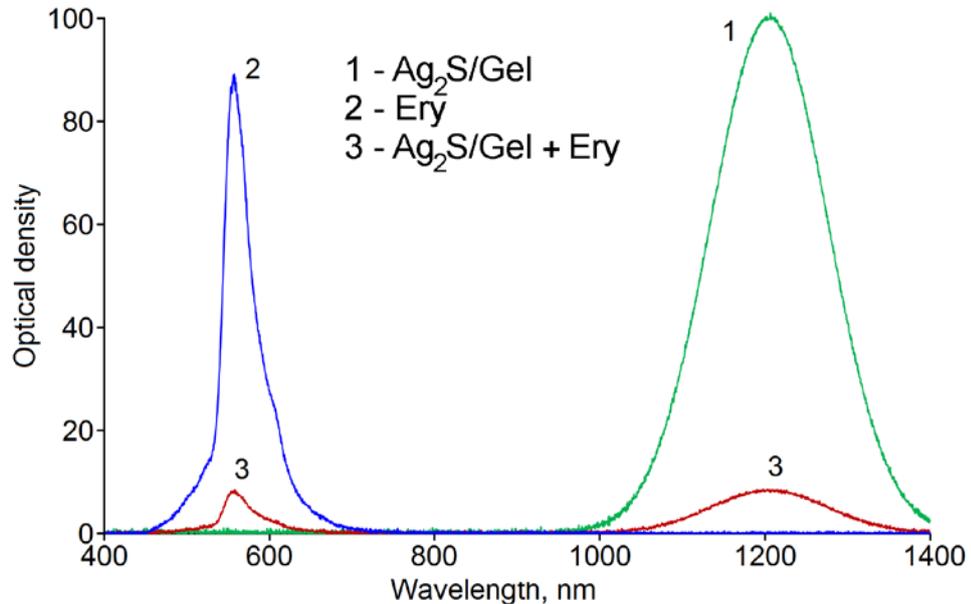


Рисунок 5.4 – Спектры люминесценции растворов КТ Ag₂S/Gel - 1, молекул Ery - 2 и их ассоциатов - 3. Люминесценция возбуждалась лазерным диодом $\lambda = 405$ нм [146]

Подтверждением возможности фотопереноса носителей заряда может служить анализ данных о взаимном расположении уровней НОМО–LUMO Ery и состояний размерного квантования КТ Ag₂S/Gel (рисунок 5.5). Потенциал фотоионизации Ery составляет 5.2 эВ [154], а КТ Ag₂S/Gel – 5.9 эВ [175]. Таким образом, высшая заполненная молекулярная орбиталь (НОМО) Ery расположена в пределах эффективной запрещенной зоны КТ, а возбужденное состояние Ery – низшая незаполненная молекулярная орбиталь (LUMO) расположена выше по шкале энергий по сравнению с наиболее низкоэнергетичными размерно-зависимых состояний проводимости КТ Ag₂S [175]. В итоге, выполняются необходимые условия переноса электрона от возбужденной молекулы Ery к КТ Ag₂S/Gel при их гибридной ассоциации [29,146].

При переносе электронов от возбуждённых молекул Ery к КТ Ag₂S/Gel, степень заполнения состояния в КТ изменяется. Поскольку показатель преломления, и концентрация носителей заряда связаны между собой $\Delta n \sim N$, где n – показатель преломления, а N – концентрация носителей заряда на

некотором уровне. При изменении концентрации носителей заряда в КТ из-за переноса к ним электрона также будет изменяться и показатель преломления (см выражение (1.18)). В зависимости от взаимного расположения максимума полосы поглощения уровня, на котором изменяется заселённость электронов и длины волны рабочего излучения, изменения показателя преломления могут быть как положительными, так и отрицательными.

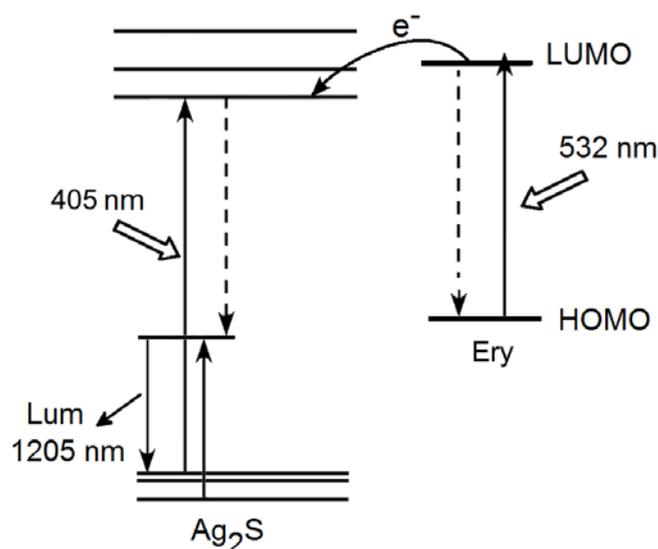


Рисунок 5.5 – Модель обмена электронными возбуждениями между КТ Ag_2S и молекулами красителя Ery [146]

Таким образом, для гибридных ассоциатов коллоидных КТ $Ag_2S/Gel+Ery$ обнаружено увеличение коэффициента нелинейной рефракции при дефокусировке, обусловленное взаимодействием компонентов ассоциатов и переносом электронов между компонентами.

5.2 Нелинейная рефракция в ассоциатах квантовых точек Ag_2S с молекулами Тионина и Метиленового Голубого [142]

Еще одним проявлением гибридной ассоциации в нелинейно-оптических свойствах смесей КТ Ag_2S/Gel с молекулами тиазиновых красителей ТН и МВ, является изменение рефракционного отклика компонент при ассоциации. Методика получения образцов подробно описана в главе 2. Образцы исследовались в виде тонких пленок толщиной порядка ~ 0.1 мкм нанесенных на кварцевые подложки.

Под действием лазерных импульсов с длиной волны 532 нм, длительностью 10 нс и с энергией 0.02 мДж в геометрии с СА были получены кривые Z-сканирования (рисунок 5.6). В образцах гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с молекулами МВ наблюдали фокусировку излучения, проявляющуюся в виде асимметрично расположенных провала и максимума в нормализованном пропускании относительно точки $T_{(z=0)} = 0$ в фокальной плоскости (рисунок 5.6). Такая зависимость соответствует случаю нелинейной рефракции в образце, вызванной эффектом фокусировки. Она получена при энергии импульса, составляющей 0.02 мДж в геометрии с СА. Поскольку тепловая линза в случае КТ Ag_2S имеет противоположный знак, основной причиной изменения показателя преломления, является фотовозбуждение носителей заряда и заполнение высоколежащих энергетических состояний КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ [176]. Чистые КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ не продемонстрировали рефракционного отклика при данной энергии лазерных импульсов (0.02 мДж) с длиной волны 532 нм, как и образец сравнения МВ.

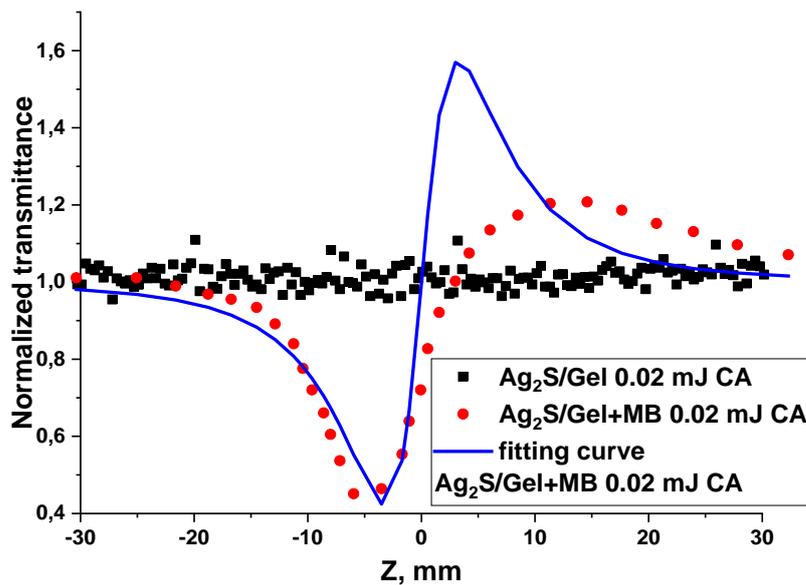


Рисунок 5.6 – Z-сканы гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{MB}$ и их компонент в геометрии с СА [145]

Для ассоциатов КТ Ag_2S с молекулами ТН (рисунок 5.7) была обнаружена дефокусировка. Поскольку, как было показано выше, в наших экспериментальных условиях (энергия импульса) тепловая дефокусировка не может быть зарегистрирована, то наблюдаемый эффект может быть связан только с изменением концентрации носителей заряда на уровнях энергии в

гибридном ассоциате под действием падающего излучения, возникающем в результате обмена электронными возбуждениями между компонентами ассоциатов.

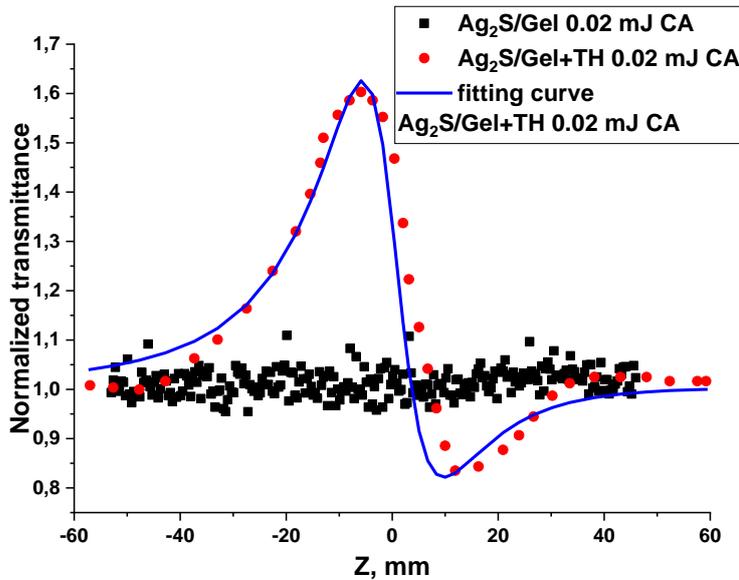


Рисунок 5.7 – Z-сканы гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{TH}$ и их компонент в геометрии с СА [145]

Аппроксимация кривых Z-сканов данных гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с молекулами МВ и ТН (рисунки 5.6 и 5.7) теоретической зависимостью (2.31) позволила определить коэффициенты нелинейной рефракции для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{MB}$ равный $\gamma = 3.8 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$ и $\gamma = 2.5 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$ для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{TH}$, эти значения коррелируют с γ для КТ Ag_2S рассмотренными в параграфе 4.1.

Нелинейно-абсорбционные свойства ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с красителями МВ и ТН заметно проявлялись при энергиях пробных импульсов 0.11 мДж. Рисунок 5.8 демонстрирует исчезновение просветления МВ при ассоциации с КТ Ag_2S , характерного для МВ в желатиновой пленке. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ в Z-скане имеется провал в фокальной плоскости фокусирующей линзы, связанный с RSA.

Обнаруженное просветление МВ/Gel связано с переходом красителя МВ в желатине в гидролизованную МВОН форму (567 нм), что показано с помощью методики “pump-probe” [177]. В случае ассоциации МВ с КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ полоса поглощения МВОН практически отсутствует, что и обеспечивает незначительное просветление КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{MB}$ (рис. 5.10).

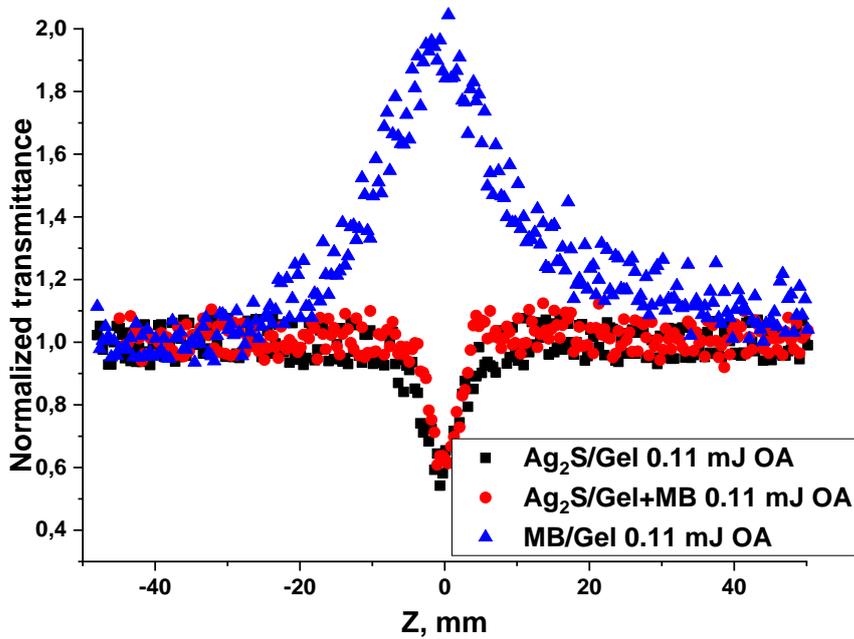


Рисунок 5.8 – Z-сканы гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{MB}$ и их компонент в геометрии с ОА [145]

Z-сканы ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{TH}$ демонстрируют аддитивность нелинейно-оптических свойств компонент. Так, ТН в желатиновой матрице проявляет незначительное просветление (рисунок. 5.9), а в гибридном ассоциате наблюдается сумма нелинейно-оптических откликов – вдали от фокальной плоскости наблюдается просветление (отклик ТН), вблизи фокальной плоскости наблюдается затемнение образца, в результате реализации RSA в КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$.

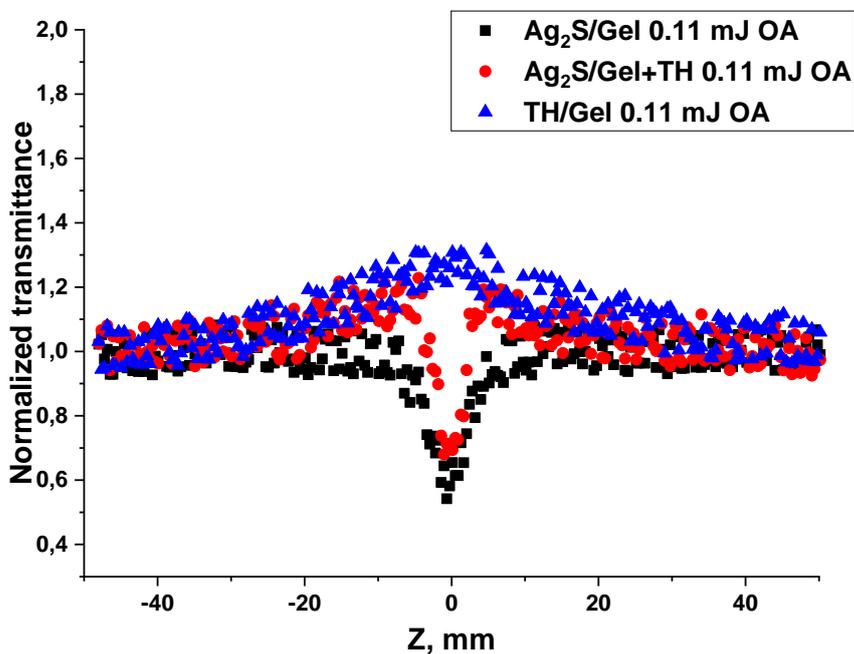


Рисунок 5.9 – Z-сканы гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{TH}$ и их компонент в геометрии с ОА [145]

Для подтверждения предположения об обмене электронными возбуждениями между компонентами ассоциата обратимся к спектрально-люминесцентным свойствам данных образцов (рисунок 5.11).

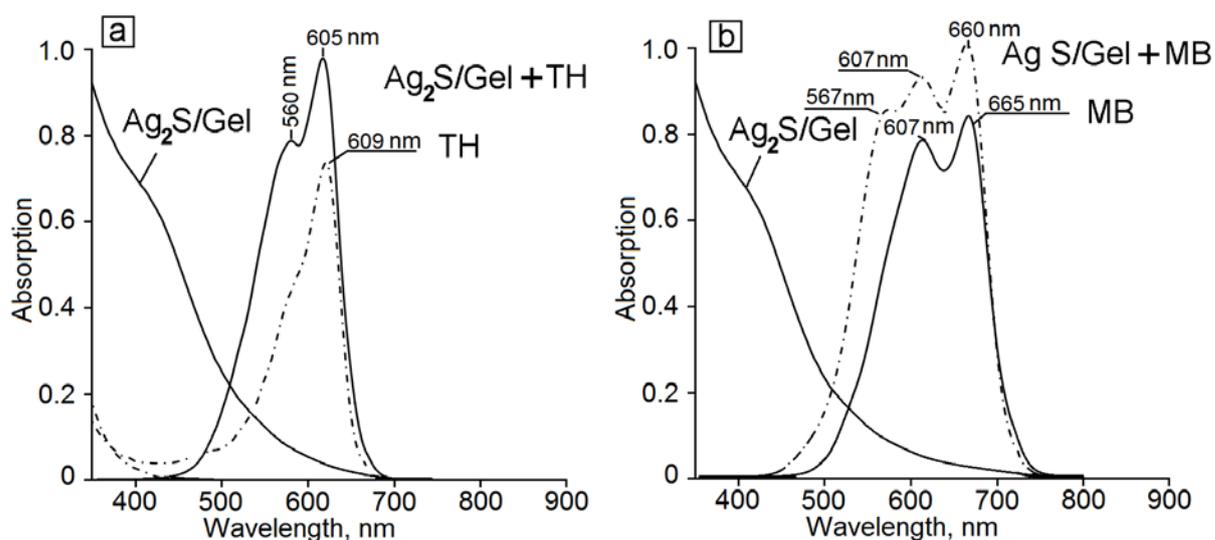


Рисунок 5.10 – Спектры оптического поглощения молекул ТН (а) и МВ (б) в желатине и при сопряжении с КТ Ag_2S [145]

Важную информацию для понимания результатов Z-сканирования дает люминесценция гибридных ассоциатов (рисунок 5.12). Люминесценция, возбуждаемая излучением с длиной волны 532 и 660 нм, в полосе поглощения красителей и в области прямого возбуждения центров люминесценции КТ, претерпевала заметные изменения. В случае гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MB}$ наблюдали тушение в полосе люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ (1205 нм), более чем в 4 раза, а также в полосе люминесценции МВ [29,145].

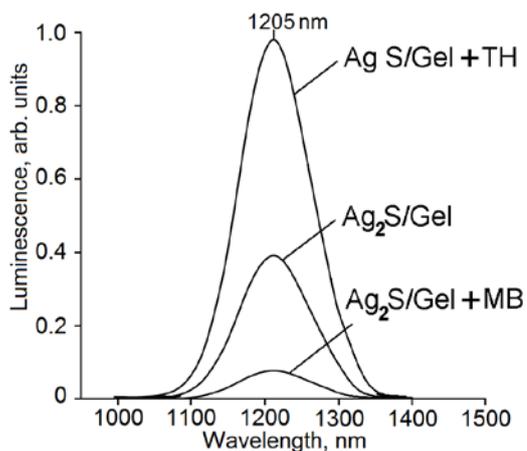


Рисунок 5.11 – Спектры люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ при ассоциации с молекулами ТН и МВ [145]

Для гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ТН}$ ситуация отличалась. В результате гибридной ассоциации наблюдалось увеличение интенсивности люминесценции в полосе КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ (1205 нм), и тушение в полосе люминесценции ТН.

Указанные выше люминесцентные свойства гибридных ассоциатов определяются процессами обмена электронными возбуждениями между компонентами, что, в свою очередь, определяется относительным расположением уровней НОМО – LUMO красителя и уровней размерного квантования КТ (рисунок 5.12). Многократное усиление ИК люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, возбуждаемой в полосе поглощения молекул ТН, в гибридном ассоциате, для которых уровни НОМО и LUMO лежат в пределах эффективной ширины запрещенной зоны $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ [151,178], происходит за счет безызлучательного резонансного переноса энергии. Тушение ИК люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, возбуждаемых в полосах поглощения молекул МВ, связанных с КТ, в которых основное занятое состояние (НОМО) находится ниже состояний “валентной зоны” КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ [3], обусловлено переносом электрона к НОМО уровню фотовозбуждённой молекулы МВ. Эмпирическая модель процессов переноса возбуждений для обоих типов ассоциатов обоснована в работах [28,29] и показана на рисунке 5.12. Перенос заряда между компонентами ассоциатов изменяет заполнение уровней энергии, что сказывается на возникновении нелинейной рефракции.

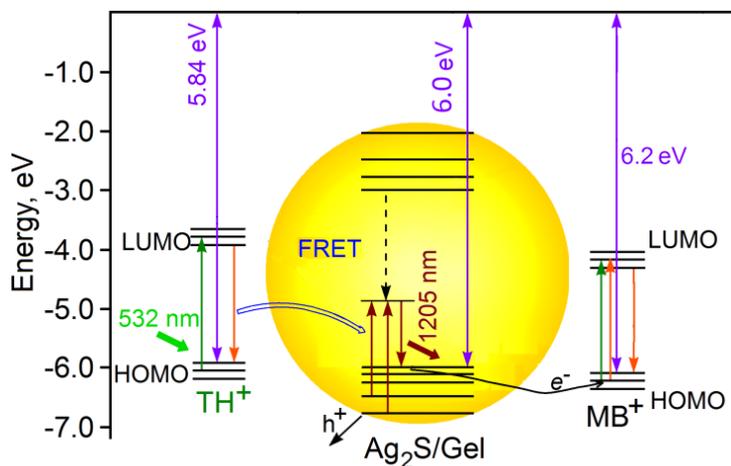


Рисунок 5.12 – Схемы обмена электронными возбуждениями между компонентами гибридных ассоциатов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с молекулами ТН и МВ. Использована схема, обоснованная в работе [179]

Действительно, в результате гибридной ассоциации коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с молекулами МВ возникает фокусировка излучения. При ассоциации КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с молекулами ТН, наоборот, происходит изменение знака нелинейной рефракции с фокусировки на дефокусировку в случае ассоциатов с МВ. Механизм обмена электронными возбуждениями в этом случае базируется на резонансном ферстеровском переносе энергии возбуждения от ТН на уровни структурно-примесных дефектов, включая центры люминесценции. Соответственно происходит изменение заселенности уровней энергии КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$, отличное от тех, что участвуют в фотопереносе носителей заряда [145].

Наблюдаемые эффекты в значительной степени зависят от состояния интерфейсов КТ. Для гибридных КТ ассоциатов $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ тип II с красителями ТН и МВ рефракционный нелинейный рефракционный отклик отсутствовал (рисунок 5.13). Ассоциаты КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ тип II с ТН демонстрируют аддитивные нелинейно-абсорбционные свойства, как и в случае с образцами КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}+\text{TН}$. В геометрии с ОА наблюдается просветление вдали от фокальной плоскости (насыщение поглощения в молекулах ТН) и затемнение в результате реализации RSA в КТ Ag_2S .

Таким образом, для гибридных ассоциатов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с МВ и ТН были обнаружены “гибридные” нелинейно-оптические свойства, обусловленные обменом электронными возбуждениями между компонентами ассоциатов. Для гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с МВ была обнаружена нелинейная рефракция – фокусировка, вызванная переносом заряда от КТ к уровням НОМО фотовозбуждённого МВ. Для ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с ТН была обнаружена дефокусировка, вызванная резонансным безызлучательным переносом энергии возбуждения от фотовозбуждённой молекулы ТН к центру рекомбинационной люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$. Изменение поверхностного окружения КТ Ag_2S приводит к исчезновению нелинейной рефракции в случае гибридных ассоциатов с МВ и ТН.

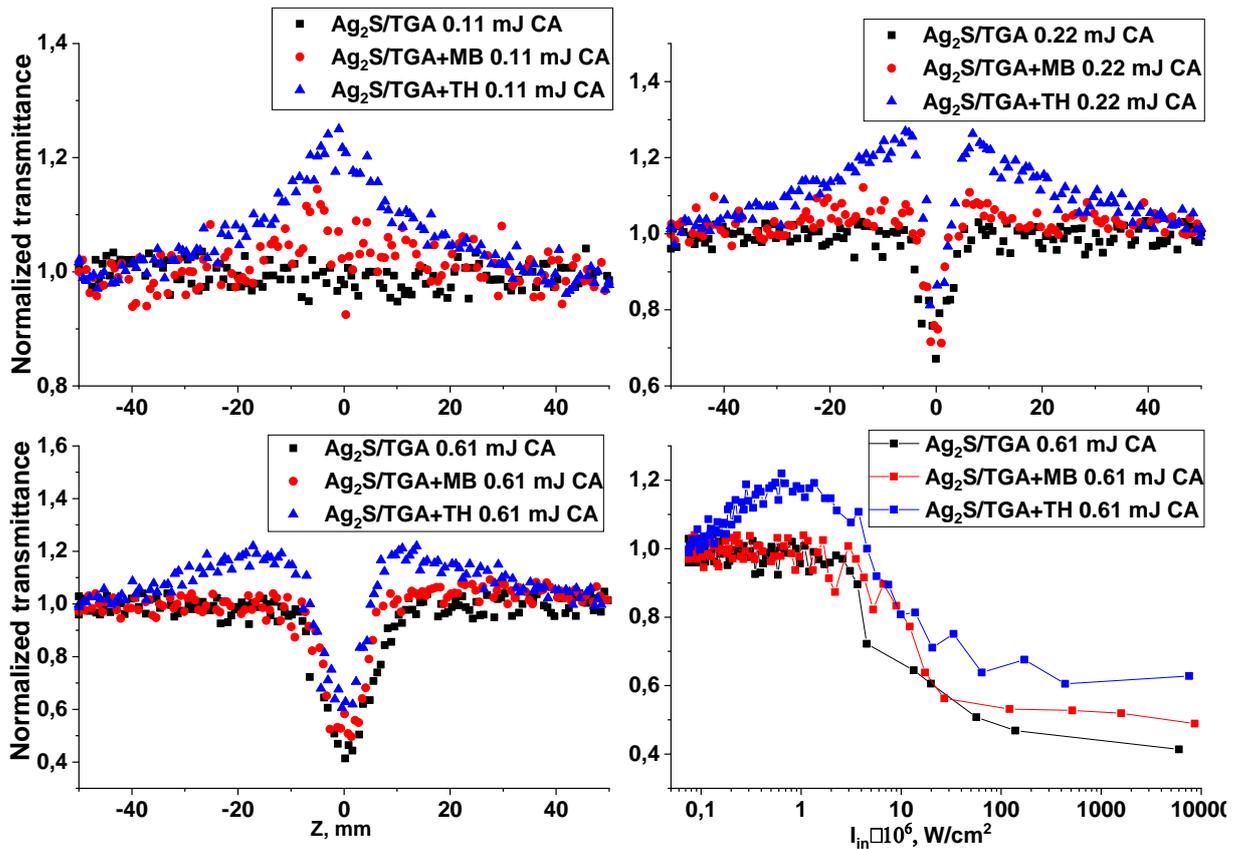


Рисунок 5.13 – Z-сканы гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}(\text{II})+\text{TH}$, КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}(\text{II})+\text{MB}$ и чистых КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}(\text{II})$ под действием лазерных импульсов с энергией 0.11, 0.22, 0.61 мДж, а также их E-сканы.

5.3 Насыщение поглощения органического красителя Азура А и Метиленового голубого в присутствии квантовых точек CdS и $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ в поле наносекундных импульсов [147-150]

Следующий важный пример, демонстрирующий возможность управления нелинейно-оптическим откликом за счет гибридной ассоциации, будет рассмотрен для смесей красителей MB и AzA с коллоидными КТ CdS/TGA под воздействием 10 нс импульсов энергией 0.16 мДж.

На рисунках 5.14 и 5.15 приведены кривые Z-сканирования, демонстрирующие проявления оптических нелинейностей в ассоциатах КТ $\text{CdS}+\text{AzA}$, КТ $\text{CdS}+\text{MB}$ и их компонентов в открытой апертуре. Стоит отметить, что в чистых КТ CdS нелинейный отклик отсутствовал, что было отмечено в параграфе 4.1.

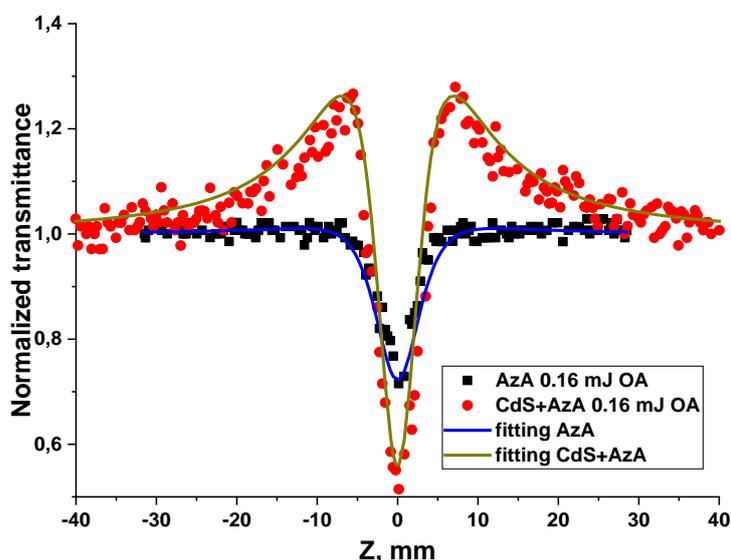


Рисунок 5.14 – Z-сканы ассоциатов КТ CdS/TGA и AzA [147]

Исходно в Z-сканах для растворов AzA наблюдали ТРА, а для растворов MB - RSA (глава 3). Для гибридных ассоциатов КТ CdS/TGA с молекулами красителей AzA и MB форма кривых Z-сканирования значительно отличается от кривых Z-сканирования компонентов. Для обоих типов гибридных ассоциатов в Z-сканах наблюдается широкий контур насыщенного поглощения (SA). Коэффициент нормализованного пропускания для КТ CdS+AzA постепенно возрастает до $T_{\text{норм}} \approx 1.25$ при приближении к фокальной плоскости линзы и затем резко падает с изменением нормализованного пропускания на $\Delta T \sim 0.7$ при энергии импульсов 0.16 мДж (рисунок 5.14). Для гибридных ассоциатов КТ CdS с молекулами MB величина нормализованного пропускания сначала возрастает до $T \approx 1.07$, а затем также резко падает на 0.65 при приближении к фокальной плоскости линзы (рисунок 5.15).

Как уже упоминалось выше, SA в молекулах красителей происходит в результате обеднения основного состояния. Основной причиной часто является сохранение молекул красителя в возбужденном триплетном состоянии длительное время. Однако для водных растворов MB и AzA с концентрацией 5×10^{-5} М SA отсутствует. При гибридной ассоциации наиболее вероятным процессом, обеспечивающим обеднение основного состояния красителя, является перенос заряда от фотовозбужденного красителя к КТ

CdS/TGA. Причём акцептором заряда в КТ могут выступать локализованные состояния.

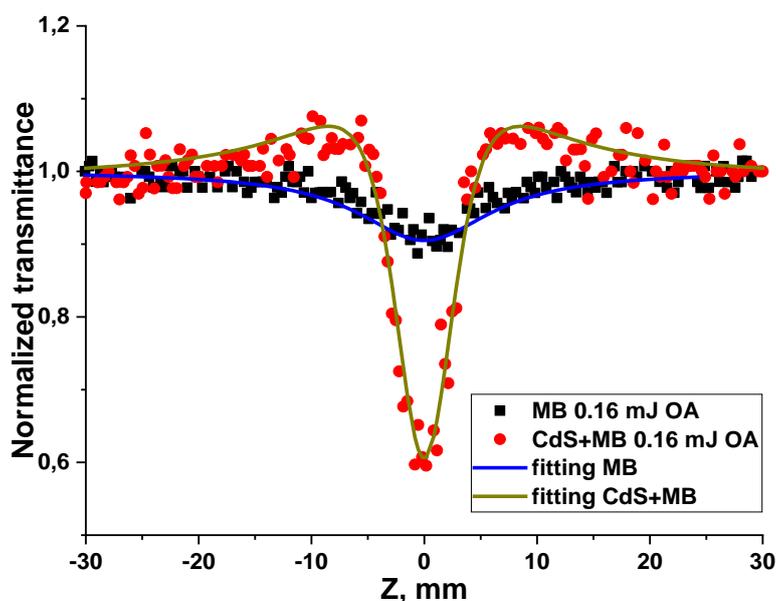


Рисунок 5.15 – Z-сканы ассоциатов КТ CdS/TGA и MB [147]

Второй важной экспериментальной особенностью является заметное увеличение провала в кривой Z-сканирования вблизи фокальной плоскости для ассоциатов КТ CdS с молекулами MB или AzA. Этот провал имеет значительно более узкий профиль, по сравнению с аналогичным для чистого раствора красителя. Это позволяет предположить двухфотонную природу оптической нелинейности. Таким образом, для гибридных ассоциатов КТ CdS с молекулами MB и AzA имеется конкуренция двух процессов – SA и TPA [77].

Для определения нелинейно-оптических параметров, таких как интенсивность насыщения I_{sat} для SA и коэффициента нелинейного поглощения β , описывающего TPA путем аппроксимации кривых Z-сканирования теоретической кривой, учитывающей SA и RSA, необходимо воспользоваться выражением (2.30) [137]. Это позволило для водных растворов красителей AzA и MB определить величину коэффициентов нелинейного поглощения: $\beta \approx 7.0 \times 10^{-9} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ - для AzA и $\beta \approx 1.6 \times 10^{-9} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ - для MB. Величина коэффициента нелинейного поглощения для гибридных ассоциатов КТ CdS и молекул AzA оказалась равной $\beta \approx 1.34 \times 10^{-8} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ и I_{sat}

$\approx 2.5 \times 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$. Таким образом, гибридная ассоциация КТ CdS с молекулами AzA приводит к увеличению коэффициента нелинейного поглощения почти в 2 раза.

Для ассоциатов КТ CdS с молекулами MB ситуация аналогична. Наблюдается увеличение провала в фокальной плоскости, характерного для MB при ассоциации с КТ CdS, что сказывается на увеличении β по сравнению с чистым красителем MB в 5.2 раза. Коэффициент нелинейного поглощения и интенсивность насыщения для ассоциатов КТ CdS и молекул MB составляют, соответственно, $\beta \approx 8.4 \times 10^{-9} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ и $I_{\text{sat}} \approx 5.4 \times 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$. Таким образом, одинаковая концентрация MB и AzA в водном растворе и в ассоциатах с КТ CdS/TGA демонстрирует различные параметры оптических нелинейностей (β , I_{sat}). Это означает, что нелинейно-оптическими параметрами тиазиновых красителей можно управлять их ассоциацией с КТ CdS/TGA.

Для обсуждения полученных результатов обратимся к спектрально-люминесцентным свойствам гибридных ассоциатов и их компонентов в отдельности (рисунки 5.16, 5.17). Максимум полосы поглощения в основное состояние экситона для КТ CdS/TGA расположен вблизи 3.17 эВ. При возбуждении излучением с длиной волны 375 нм для КТ CdS/TGA наблюдалась люминесценция с максимумом полосы при 585 нм (рисунок 5.16, врезка), возникающая в результате донорно-акцепторной рекомбинации [174]. Вместе с тем следует обратить внимание на то, что уровни центров люминесценции КТ CdS/TGA не являются центрами, на которых происходит RSA и нелинейная рефракция, что наиболее вероятно связано механизмом излучательной рекомбинации.

Вместе с тем сборка гибридных ассоциатов КТ CdS с молекулами AzA проявляется в формировании коротковолновой полосы при 562 нм, связанной с H-агрегатами красителя AzA, сильном уменьшении интенсивности в полосе мономеров и ее батохромном сдвиге от 628 нм к 634 нм (рисунок 5.16) [162,180]. Наблюдался сдвиг полосы люминесценции красителя от 671 нм к 655 нм, а также тушение люминесценции красителя AzA при ассоциации с КТ CdS/TGA в более чем в 5.5 раз, что указывает на обмен электронными возбуждениями между компонентами ассоциатов [9,26].

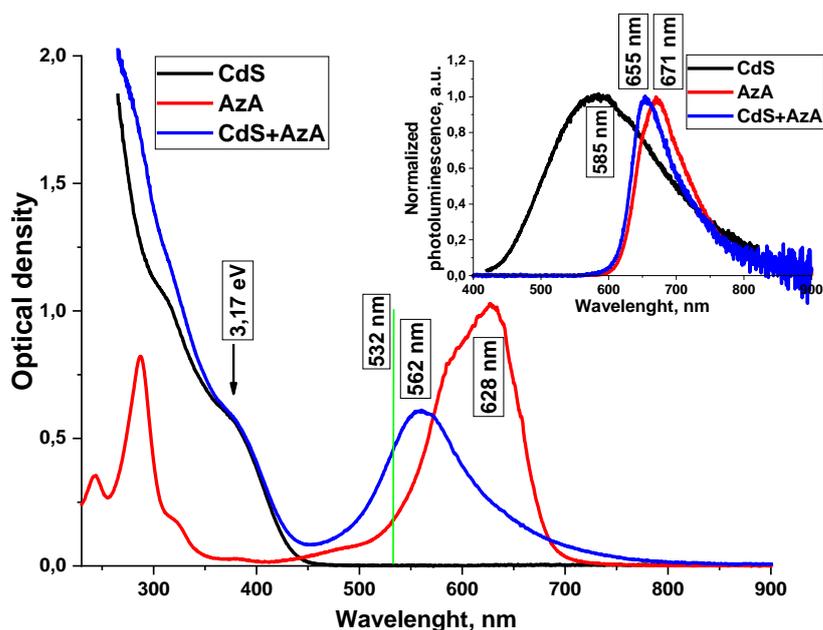


Рисунок 5.16 –
Спектральные свойства
растворов AzA,
CdS/TGA и их
гибридных ассоциатов
(на врезке спектры
фотолюминесценции)
[144]

При ассоциации молекул красителя MB с КТ CdS/TGA также наблюдалось формирование Н-агрегатов красителя с пиком поглощения в области 597 нм (рисунок 5.17). [161,181]. Установлен bathochromic shift мономерной полосы от 662 нм к 667 нм. Наблюдали также коротковолновое смещение полосы люминесценции красителя для ассоциатов КТ CdS и молекул MB с 695 нм к 689 нм и тушение люминесценции в 2.6 раза, по отношению к водному раствору красителя MB.

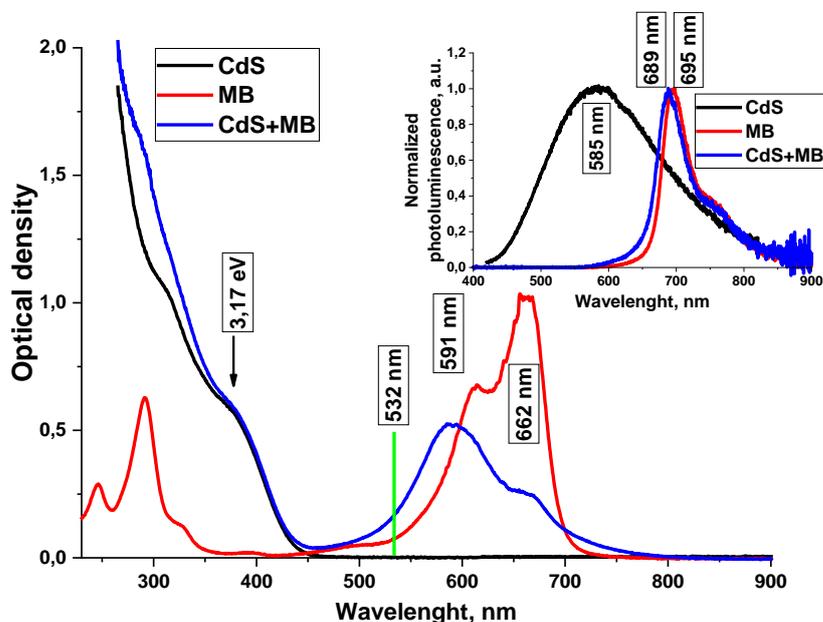


Рисунок 5.17 –
Спектральные свойства
растворов MB,
CdS/TGA и их
гибридных ассоциатов
(на врезке спектры
фотолюминесценции)
[147]

Таким образом, ассоциация молекул красителей MB и AzA с КТ CdS/TGA способствует Н-агрегации красителей. Это сказывается на

нелинейно-оптическом отклике гибридной системы. Наблюдаемый провал в Z-сканах ассоциатов нельзя объяснить RSA, как в случае растворов красителей, из-за более резкой зависимости коэффициента поглощения от интенсивности падающего излучения, характерного для ТРА, что было показано в главе 3.

Для подтверждения ключевой роли Н-агрегатов в формировании нелинейно-оптического отклика гибридных ассоциатов и реализации ТРА, исследованы нелинейно-оптические свойства концентрированных 10^{-3} М водных растворов красителей, в которых они существуют преимущественно в виде Н-агрегатов [182] (рисунок 5.18 (a)). Z-сканы для данных растворов представлены на рисунке 5.18, (b). Для MB в димерной форме (10^{-3} М) провал в фокальной плоскости увеличился до $\Delta T = 0.25$ и увеличился порог наступления нелинейности по сравнению с раствором концентрацией 5×10^{-5} М, то есть качественно поменялся нелинейно-оптический отклик с RSA на ТРА. Для данного раствора определены нелинейно-оптические параметры $\beta \approx 9.3 \times 10^{-9}$ см Вт $^{-1}$ и $I_{\text{sat}} \approx 8 \times 10^8$ Вт см $^{-2}$. Для AzA обнаружено насыщение поглощения и последующее ТРА вблизи фокальной плоскости, коэффициент нелинейной абсорбции и интенсивность насыщения соответственно равны $\beta \approx 1 \times 10^{-8}$ см Вт $^{-1}$ и $I_{\text{sat}} \approx 5 \times 10^8$ Вт см $^{-2}$.

В тоже время заметно меньшее просветление высокоцентрированных растворов красителей в Н-агрегатах (рисунок 5.18 b) под действием наносекундных импульсов с длиной волны 532 нм, по сравнению с просветлением гибридных ассоциатов данных красителей (рисунок 5.14 и 5.15). Оно объясняется переносом электрона от фотовозбужденной молекулы красителя на локализованные состояния квантовых точек CdS.

Полученные данные свидетельствуют о качественном различии нелинейно-оптического отклика в зависимости от формы красителя. Ассоциация молекул красителей AzA и MB с КТ CdS способствует формированию Н-агрегатов красителя при меньших концентрациях по сравнению с водным раствором чистого красителя, что способствует увеличению коэффициента нелинейного поглощения [147].

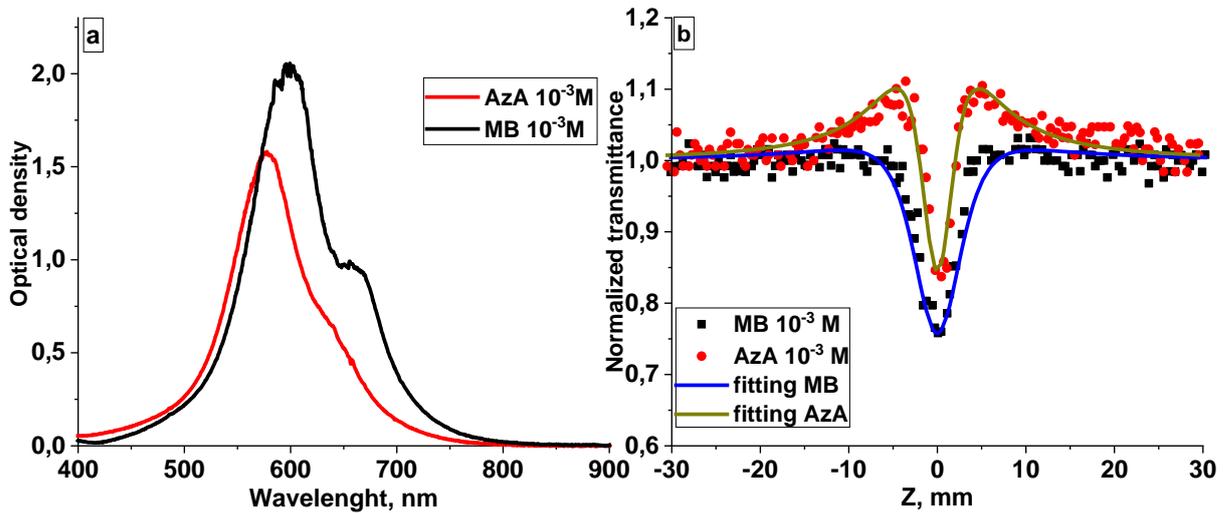


Рисунок 5.18 – Спектры оптического поглощения водных растворов AzA и MB (a) и их Z-сканы под воздействием лазерных импульсов энергией 0.16 мДж. Растворы были помещены в 0.2 мм кварцевые кюветы [147]

Взаимодействие КТ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{TGA}$ с молекулами AzA также проявляется в нелинейно-оптическом отклике последних (рисунок 5.19). Для ассоциатов КТ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ и AzA установлено усиление нелинейно-оптического отклика, характерного для мономеров AzA (рис. 5.19 (a,b)). При максимальной энергии импульса (0.61 мДж) величина нормализованного пропускания при просветлении увеличивается до 1.85 – 1.90. Глубина симметричного провала в нормализованном пропускании вблизи фокальной плоскости достигала 0.8. При меньших значениях энергии импульса (0.22 мДж) наблюдалась аналогичная картина (рис. 5.19 (a,b)). При этом величина симметричного провала в нормализованном пропускании уменьшалась до 0.5.

Для молекул AzA в желатине отмечен сложный вид кривой Z-скана (рис. 5.20 (a,b)), содержащий в себе широкий симметричный контур просветления (нормализованное пропускание было на уровне 1.2) и узкий симметричный провал вблизи фокальной плоскости и $\Delta T = 0,4$. Анализ Z-сканов, записанных для водных и этанольных образцов AzA (рис. 5.19 (c)) свидетельствует о том, что широкий симметричный провал, обусловленный RSA характерен для мономеров, максимальная концентрация которых имеется в этанольных растворах. В присутствии значительной концентрации димеров AzA,

аналогично случаю желатиновых растворов обнаружено просветление и вблизи фокальной плоскости на его фоне обнаружен узкий провал [148-150].

Полученные закономерности свидетельствуют о том, что наблюдаемое усиление нелинейного поглощения обусловлено гибридной ассоциацией КТ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ и молекул AzA.

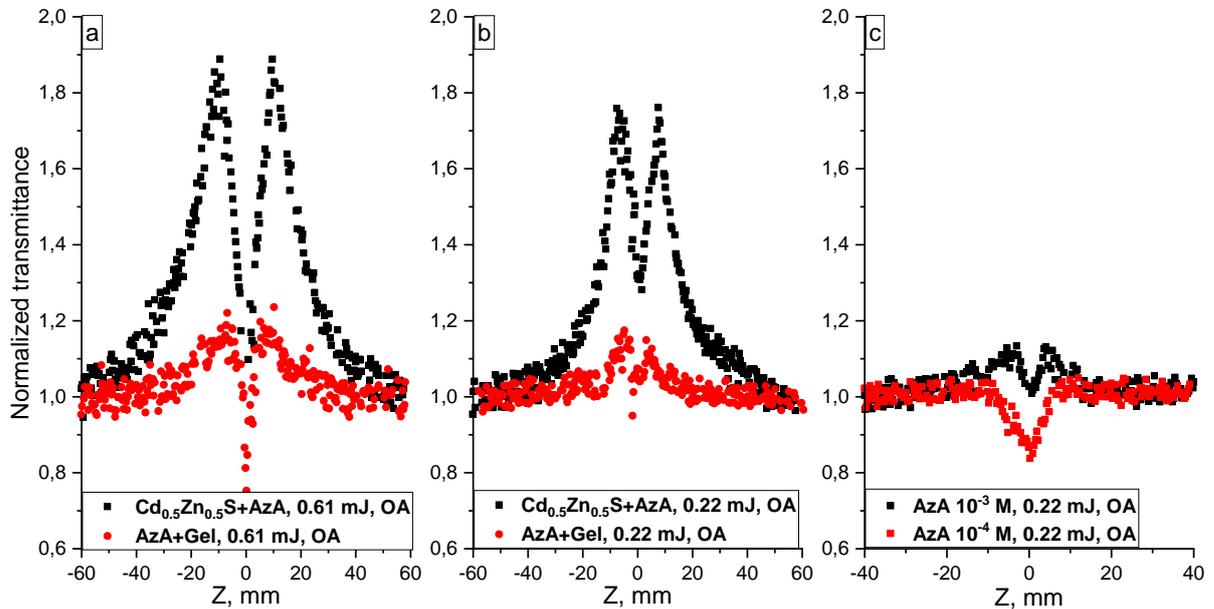


Рисунок 5.19 – Z-сканы ассоциатов КТ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{TGA}+\text{AzA}$ и AzA в желатине при энергиях пробных импульсов а – 0.61 мДж, б – 0.22 мДж и в – водные и этанольные растворы AzA [148-150]

Проявление ассоциации КТ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ и AzA можно пронаблюдать в спектральных свойствах данных гибридных ассоциатов (рисунок. 5.20). Взаимодействие КТ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ с молекулами AzA проявляется в незначительном батохромном сдвиге максимума мономерной полосы поглощения от 630 нм к 634 нм. Установлено также формирование коротковолновой полосы при 568 нм и уменьшение интенсивности в полосах, связанных с мономерами AzA (634 нм), что согласуется с данными полученными для КТ CdS и красителем AzA с коротковолнового края отмечено увеличение полуширины полосы поглощения красителя AzA на 18-20 %.

Установленное усиление нелинейно-оптического отклика в ассоциатах КТ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ и AzA невозможно объяснить возросшей долей димеров, для 1

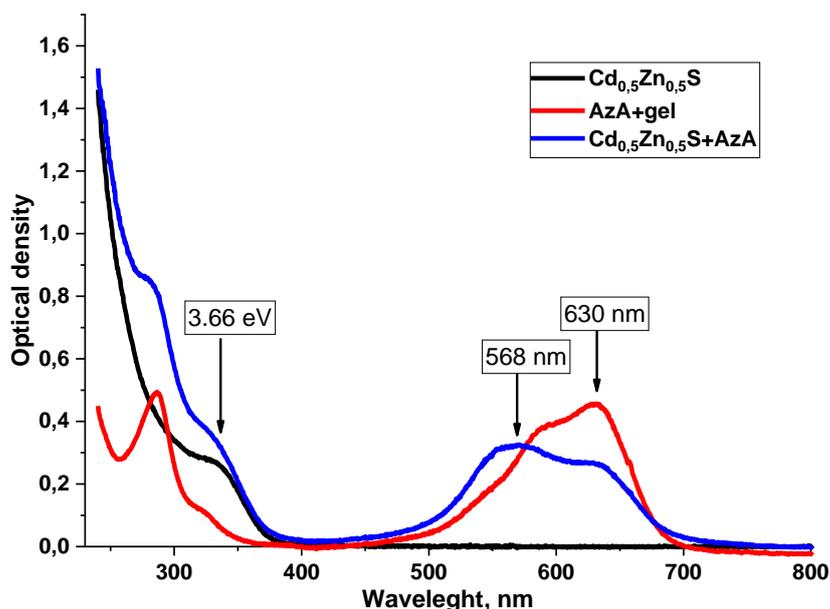


Рисунок 5.20 –
Спектральные
свойства растворов
AzA, КТ $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$
и их ассоциатов
[148-150]

Усиление просветления AzA, наблюдаемое при гибридной ассоциации с КТ $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$, в том числе в присутствии заметной концентрации мономеров вызвано, по-видимому, переносом заряда от фотовозбуждённой молекулы красителя к КТ. В пользу этого предположения свидетельствует также тушение люминесценции AzA при ассоциации с КТ в условиях возбуждения излучением с длиной волны 532 нм. При этом интенсивность рекомбинационной люминесценции КТ $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$, возбуждаемая излучением с длиной волны 313 нм, практически не изменяется. Сопоставление имеющихся данных об энергиях ионизации КТ $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ [183] и AzA [184,185] также свидетельствует о вероятности фотопереноса носителя заряда от фотовозбуждённой молекулы на уровни КТ, что приводит к просветлению красителя.

Однако, как известно [186], димеры тиазиновых красителей склонны к фотодиссоциации, которая носит обратимый характер. В случае взаимодействия с КТ, этот процесс может быть, как замедлен, так и усложнен. Таким образом интерпретация последних результатов с увеличением нелинейного поглощения ассоциатов КТ CdS/TGA и $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/TGA$ с молекулами MB и AzA пока затруднительна и требует отдельных

исследований динамики электронных возбуждений, стадий и процессов, ее определяющих.

Выводы к пятой главе

1. Гибридная ассоциация коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с молекулами эритрозина приводит к увеличению коэффициента нелинейной рефракции при дефокусировке, обусловленному взаимодействием компонентов ассоциатов и переносом электронов между компонентами.

2. Для ассоциатов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с молекулами МВ и ТН были обнаружены “гибридные” нелинейно-оптические свойства, обусловленные обменом электронными возбуждениями между компонентами ассоциатов. Для гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с МВ характерна фокусировка, вызванная переносом заряда от КТ к уровням НОМО фотовозбуждённого МВ. Для ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с ТН наблюдается дефокусировка, вызванная резонансным безызлучательным переносом энергии от фотовозбуждённой молекулы ТН к центру рекомбинационной люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$.

3. Ассоциация растворов МВ и AzA с коллоидными квантовыми точками CdS усиливает нелинейное поглощение молекул красителей МВ и AzA за счет формирования Н-агрегатов красителей вблизи КТ.

4. Гибридная ассоциация молекул AzA с КТ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ приводит к усилению насыщения поглощения более чем в четыре раза, обусловленному фотопереносом носителей заряда между КТ и AzA и формированием нейтральной формы красителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований рассмотрены закономерности нелинейно-оптических процессов в растворах органических красителей тиазинового (Тионин, Азур А, Метиленовый Голубой) и ксантенового (Эритрозин) ряда, коллоидных КТ Ag_2S , CdS , $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ и их гибридных ассоциатов, возникающих под действием 10 нс импульсов второй гармоники (532 нм) YAG:Nd^{3+} лазера.

1. Обнаружен ряд новых нелинейно-оптических свойств для водных и этанольных растворов исследуемых красителей. Для водных растворов красителя Эритрозина наиболее вероятным механизмом нелинейно - оптического отклика является насыщение поглощения. Мономеры Тионина участвуют в процессах насыщения поглощения и двухфотонного поглощения, мономеры АзА – преимущественно в двухфотонном поглощении на фоне незначительного обратного насыщенного поглощения, а мономеры МВ - преимущественно в обратном насыщенном поглощении. Димеризация тиазиновых красителей ослабляет нелинейно-оптический отклик, связанный с мономерами этих красителей.

2. Для широкого спектра образцов КТ Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой, L-цистеином, стабилизированных желатиной методом Z-сканирования в поле 10 нс лазерных импульсов, обнаружены обратное насыщенное поглощение и нелинейная рефракция. Эффективность возникновения обратного насыщенного поглощения согласована с временем жизни люминесценции КТ Ag_2S и условием для резонанса энергий фотонов и ионизации уровней центров люминесценции, что позволило сделать вывод в пользу участия в этом процессе центров рекомбинационной люминесценции. На знак нелинейной рефракции в КТ Ag_2S и ее величину влияет состояние интерфейсов. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$, обладающих экситонной люминесценцией (620 нм) имеет место фокусировка излучения, для остальных образцов – дефокусировка. Существенное изменение состояния интерфейса КТ Ag_2S может, как усиливать эффект дефокусировки (замена пассиватора КТ Ag_2S с TGA на L-cis), так и ослаблять его (добавление желатины в коллоидный

раствор КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$). Показано, что вклад тепловой рефракции в наблюдаемый эффект дефокусировки в образцах КТ Ag_2S на 2 порядка меньше, чем наблюдаемое значение коэффициента нелинейной рефракции. Наблюдаемая нелинейная рефракция связана с эффектом “band filling”, наблюдаемым при фотовозбуждении носителей заряда и заполнении/фотоионизации локализованных состояний, включая уровни центров рекомбинационной люминесценции.

3. Разработан ряд приемов управления нелинейно-оптическими свойствами коллоидных КТ за счет гибридной ассоциации с красителями и установлены новые закономерности:

а) гибридная ассоциация коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с молекулами Эритрозина приводит к увеличению коэффициента нелинейной рефракции при дефокусировке, обусловленному взаимодействием компонентов ассоциатов и переносом электронов между компонентами.

б) для гибридных ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с Метиленовым Голубым характерна фокусировка, вызванная переносом заряда от КТ к уровням НОМО фотовозбуждённых молекул красителя;

в) для ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ с Тионином наблюдается дефокусировка, вызванная резонансным безызлучательным переносом энергии от фотовозбуждённой молекулы красителя к центру рекомбинационной люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$;

г) ассоциация растворов Метиленового Голубого и Азура А с КТ CdS усиливает нелинейное поглощение молекул красителей за счет формирования Н-агрегатов красителей вблизи КТ.

д) гибридная ассоциация молекул AzA с КТ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ приводит к усилению насыщения поглощения, обусловленному фотопереносом электрона от КТ к фотовозбужденному катиону красителя и формированием нейтральной формы красителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Achermann, M. Efficient quantum dot-quantum dot and quantum dot-dye energy transfer in biotemplated assemblies / M. Achermann, S. Jeong, L. Balet, [et. al] // ACS Nano. – 2011. – V. 5. – P. 1761-1768.
2. Beane, G. Energy transfer between quantum dots and conjugated dye molecules / G. Beane, K. Boldt, N. Kirkwood, [et. al] // J. Phys. Chem. C. – 2014. – V. 118. – P. 18079-18086.
3. Rakovich, A. CdTe quantum dot/dye hybrid system as photosensitizer for photodynamic therapy / A. Rakovich, D. Savateeva, T. Rakovich, [et. al] // Nanoscale Res. Lett. – 2010. – V. 5. – P. 753-760.
4. Viet, P.V. Silver nanoparticle loaded TiO₂ nanotubes with high photocatalytic and antibacterial activity synthesized by photoreduction method / P.V. Viet, B.T. Phan, D. Mott, [et. al] // J. Photochem. Photobiol. A. – 2018. – V. 352 – P. 106-112.
5. Chou, K.F. Förster resonance energy transfer between quantum dot donors and quantum dot acceptors / K.F. Chou, A.M. Dennis // Sensors – 2015. – V. 15. – P. 13288-13325.
6. Harris, R.D. Electronic processes within quantum dot molecule complexes / R.D. Harris, S.B. Homan, M. Kodaimati, [et. al] // Chem. Rev. – 2016. – V. 116. – P. 12865-12919.
7. Boulesbaa, A. Ultrafast charge separation at CdS quantum dot/Rhodamine B molecule interface / A. Boulesbaa, A. Issac, D. Stockwell, [et. al] // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129. – P. 15132-15133.
8. Yadav, R.K., Designing hybrids of graphene oxide and gold nanoparticles for nonlinear optical response / R.K. Yadav, J. Aneesh, R. Sharma, [et. al] // Phys. Rev. Applied – 2008. – V. 9. – P. 044043(10).
9. Данилов, В.В. Эффект оптического ограничения и особенности кинетики люминесценции в гибридных наносистемах с квантовыми точками CdSe/ZnS и органическими агентами / В. Данилов, А.С. Панфутова, Г.М. Ермолаева, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т. 114. – С. 967-972.
10. Danilov, V.V. Optical limiting as result a of photoinduced electron transfer in hybrid systems with CdSe/ZnS quantum dots, C₆₀, and Perylene / V.V. Danilov, A.S. Panfutova, A.I. Khrebtov, [et. al] // Opt. Lett. – 2012. – V. 37, N. 19. – P. 3948(3).

11. Панфутова А.С. Фотоактивные системы на основе полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS и PbS в приложении к оптическому ограничению лазерного излучения в видимом и ближнем ИК диапазонах: автореферат дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / А.С. Панфутова. – СПб., 2016. – 23 с.
12. Boltaev, G.S. Nonlinear optical characterization of colloidal solutions containing dye and Ag₂S quantum dot associates / G.S. Boltaev, B. Sobirov, S. Reyimbaev, [et.al] // Appl. Phys. A. – 2016. – V. 122. – P. 999(11).
13. Ovchinnikov, O.V. Optical power limiting in ensembles of colloidal Ag₂S quantum dots / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, A.S. Perepelitsa, [et. al] // Quant. electron. – 2015. – V. 45. – P. 1143–1150.
14. Wang, J. Inorganic and hybrid nanostructures for optical limiting / J. Wang, W. J. Blau // Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. – 2009. –V. 11, № 2. – P. 024001(16).
15. Ouyang, Q. Enhanced reverse saturable absorption in graphene/Ag₂S organic glasses / Q. Ouyang, X. Di Zh. Lei, [et. al] // Phys. Chem. Chem Phys. – 2013. – V. 15. – P. 11048(6).
16. Eliseev S.P. Purcell effect in triangular plasmonic nanopatch antennas with three-layer colloidal quantum dots / S.P. Eliseev, N.S. Kurochkin, S.S. Vergeles, [et. al] // JETP Lett. – 2017. – V. 105. – P. 577-581.
17. Walker, B.J. Quantum dot/J-aggregate blended films for light harvesting and energy transfer / B.J. Walker, V. Bulovi'c, M.G. Bawendi // Nano Lett. – 2010. – V. 10, N.10. – P. 3995-3999.
18. Zhao, M.-X. Synthesis, biocompatibility and luminescence properties of quantum dots conjugated with amino acid-functionalized β -cyclodextrin / M.-X. Zhao, H. Su, Z.-W. Mao, [et. al] // J. Luminesc. – 2012. – V. 132, N.1. – P. 16-22.
19. Nyk, M. Fluorescence resonance energy transfer in a non-conjugated system of CdSe quantum dots/zinc-phthalocyanine / M. Nyk, K. Palewska, L. Kepinski, [et. al] // J. Luminesc. – 2010. – V. 130, N. 12. – P. 2487-2490.
20. Bodunov, E.N. Room-temperature luminescence decay of colloidal semiconductor quantum dots: Nonexponentiality revisited / E.N. Bodunov, V.V. Danilov, A.S. Panfutova, [et. al] // Ann. Phys. – 2016. – V. 528. – P. 272-277.

21. Bodunov, E.N. On the origin of stretched exponential (Kohlrausch) relaxation kinetics in the room temperature luminescence decay of colloidal quantum dots / E.N. Bodunov, Yu.A. Antonov, A.L. Simoes Gamboa // *J. Chem. Phys.* – 2017. – V. 146. – P. 114102(8).
22. Ovchinnikov, O.V. Spectral manifestations of hybrid association of CdS colloidal quantum dots with methylene blue molecules / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, B.I. Shapiro, [et. al] // *Opt. Spectrosc.* – 2013. – V. 115. – P. 340-348.
23. Smirnov M.S. Luminescence properties of hydrophilic hybrid associates of colloidal CdS quantum dots and methylene blue / M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, T.S. Shatskikh, [et. al] *J. Lumin.* 156, 212 (2014). doi 0.1016/j.jlumin. 2014.08.026
24. Ovchinnikov, O.V. Spectroscopic manifestations of hybrid association of CdS colloidal quantum dots with J-Aggregates of a thiatrimethine cyanine dye / O.V. Ovchinnikov, M. S. Smirnov, B. I. Shapiro, [et. al] // *Opt. Spectrosc.* – 2015. – V. 119. – P. 744-753.
25. Smirnov, M.S. Luminescence properties of hybrid associates of colloidal CdS quantum dots with J-aggregates of thiatrimethine cyanine dye / M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, A.O. Dedikova, [et. al] // *J. Lumin.* – 2016. – V. 176 – P. 77-85.
26. Ovchinnikov, O.V. Spectroscopic investigation of colloidal CdS quantum dots–methylene blue hybrid associates/ O.V. Ovchinnikov, M. S. Smirnov, T. S. Shatskikh, [et. al] // *J. Nanopart. Res.* – 2014. – V. 16 – P. 2286(18).
27. Ovchinnikov, O.V. Sensitization of photoprocesses in colloidal Ag₂S quantum dots by dye molecules / O.V. Ovchinnikov T.S. Kondratenko, I.G. Grevtseva, [et. al] // *J. Nanophoton.* – 2016. – V. 10. – P. 033505(12).
28. Шатских, Т.С. Фотофизические процессы в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого: автореферат дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / Т.С. Шатских; Воронеж. гос. ун-т. – Воронеж, 2015. – 16 с.
29. Гревцева, И.Г. Фотопроцессы в коллоидных квантовых точках Ag₂S и их гибридных ассоциатах с молекулами красителей: автореферат дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / И.Г. Гревцева; Воронеж. гос. ун-т. – Воронеж, 2018. – 19 с.

30. Shokoufi, N. The third-order nonlinear optical properties of gold nanoparticles-methylene blue conjugation / N. Shokoufi, S.N. Hajibaba // *Opt. Laser Technol.* – 2019. – V. 112. – P. 198–206.
31. Edappadikkunnummal, S. Surface plasmon assisted enhancement in the nonlinear optical properties of phenothiazine by gold nanoparticle / S. Edappadikkunnummal, S.N. Nherakkayil, V. Kuttippurath, [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – V. 121. – P. 26976–26986.
32. Nan, F. Unusual and tunable one-photon nonlinearity in gold-dye plexcitonic fano systems / F. Nan, Y.-F. Zhang, X. Li, [et al.] // *Nano Letters.* – 2015. – V. 15. – P. 2705–2710.
33. Streckaitė, S. Enhanced nonlinear optical response of resonantly coupled silver nanoparticle–organic dye complexes / S. Streckaitė, M. Franckevičius, D. Peckus, [et al.] // *Plasmonics.* – 2017. – V. 13. – P. 749–755.
34. Aleali, H. Optical limiting response of Ag₂S nanoparticles synthesized by laser ablation of silver target in DMSO / H. Aleali, L. Sarkhosh, R. Karimzadeh [et. al] // *Phys. Status Solid B.* – 2011. – V. 248 – P. 680-685.
35. Kurian, P.A. Excitonic transitions and off-resonant optical limiting in CdS quantum dots stabilized in a synthetic glue matrix / P.A. Kurian, C. Vijayan, K. Sathiyamoorthy [et. al] // *Nanoscale Res Lett.* – 2007. – V. 2 – P. 561-568.
36. Venkatram, N. Nonlinear absorption and scattering properties of cadmium sulphide nanocrystals with its application as a potential optical limiter / N. Venkatram, Sai Santosh R. Kumar, [et. al] // *J. of Appl. Phys.*, 100, 074309 (2006).
37. Venkatram, N. Nonlinear absorption, scattering and optical limiting studies of CdS nanoparticles / N. Venkatram, D. Narayana Rao, M.A. Akundi // *Optics Express.* – 2005. – V. 13. – P. 867-872.
36. Mary, K.A.A. Role of surface states and defects in the ultrafast nonlinear optical properties of CuS quantum dots/ K.A.A. Mary, N.V. Unnikrishnan, R. Philip // *APL Mater.* – 2004. – V. 2. – P. 076104(7).
39. Sharma, D. Intensity dependent nonlinear absorption in direct and indirect band gap crystals under nano and picosecond Z-scan / D. Sharma, P. Gaur, B.P. Malik, [et. al] // *Opt. Photonics J.* – 2012. – V. 2. – P. 98-104.

40. Bolotin, I.L. Effects of surface chemistry on nonlinear absorption, scattering, and refraction of PbSe and PbS nanocrystals / I.L. Bolotin, D.J. Asunsakis, A.M. Jawaid, [et. al] // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – P. 16257–16262.
41. Ovchinnikov, O.V. Optical and structural properties of ensembles of colloidal Ag₂S quantum dots in gelatin / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, B.I. Shapiro, [et. al] // *Semiconductors.* – 2015. – V. 49. – P. 373–379.
42. Ganeev, R.A. Investigation of nonlinear refraction and nonlinear absorption of semiconductor nanoparticle solutions prepared by laser ablation / R.A. Ganeev, A.I. Ryasnyansky, R.I. Tugushev, [et. al] // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* – 2003. – V. 5, N. 4. 409-417.
43. Antony, J.V. Photoluminescence and optical nonlinearity of CdS quantum dots synthesized in a functional copolymer hydrogel template / J.V. Antony, J.J. Pillai, Ph. Kurian, [et. al] // *New J. Chem.* – 2017. – V. 41. – P. 3524-3536.
44. Sun Y.-P. Strong optical limiting of silver containing nanocrystalline particles in stable suspensions / Y.-P. Sun, J.E. Riggs, H.W. Rollins, [et. al] // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – P. 77-82.
45. Han, M.Y. Large nonlinear absorption in coated Ag₂S/CdS nanoparticles by inverse microemulsion / M.Y. Han, W. Huang, C.H. Chew, [et. al] // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102, N. 11. – P. 1884-1887.
46. Karimzadeh, R. Thermal nonlinear refraction properties of Ag₂S semiconductor nanocrystals with its application as a low power optical limiter / R. Karimzadeh, H. Aleali, N. Mansour // *Opt. Commun.* – 2011. – V. 284. – P. 2370-2375.
47. Dehghanipour, M. Dependence of nonlinear optical properties of Ag₂S/ZnS core-shells on Zinc precursor and capping agent / M. Dehghanipour, M. Khanzadeh, M. Karimipour, [et. al] // *Opt. Laser Technol.* – 2018. – V. 100. – P. 286-293.
48. Liu, Li-wei. Nonlinear optical properties of near-infrared region Ag₂S quantum dots pumped by nanosecond laser pulses / Li-wei Liu, Si-yi Hu, Yin-ping Dou [et. al] // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2015. – V. 6. – P. 1781-1787.
49. Aleali, H. Nonlinear absorption and scattering in wide band gap silver sulfide nanoparticles colloid and their effects on the optical limiting / H. Aleali, N. Mansour, M. Mirzaie // *World Acad. Sci. Eng. Technol. Int. J. Mater. Metall. Eng.* – 2014. – V. 8, N. 9. – P. 1274-1277.

50. Chang, Q. Nonlinear properties of water-soluble Ag₂S and PbS quantum dots under picosecond laser pulses / Q. Chang, Y. Gao, X. Liu, [et. al] // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. – 2018. – V. 186. – P. 012076(7).
51. Aleali, H. Nanosecond high-order nonlinear optical effects in wide band gap silver sulphide nanoparticles colloids / H. Aleali, N. Mansour // Optik. – 2016. – V. 127. – P. 2485-2489.
52. Zhu, B. Size confinement and origins of two-photon absorption and refraction in CdSe quantum dots / B. Zhu, F. Wang, C. Liao, [et al.] // Opt. Express. – 2019. – V. 27. – P. 1777-1785.
53. He, J. Excitonic nonlinear absorption in CdS nanocrystals studied using Z-scan technique / J. He, W. Ji, G. H. Ma, [et al.] // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 95. – P.6381-6385.
54. Du, H. Synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of hybridized CdS-polystyrene nanocomposites / H. Du, G. Q. Xu, W. S. Chin // Chem. Mater. – 2002. – V. 14. – P. 4473-4479.
55. Schwerzel, R.E. Nanocomposite photonic polymers. 1. Third-order nonlinear optical properties of capped cadmium sulfide nanocrystals in an ordered polydiacetylene host / R.E. Schwerzel, K.B. Spahr, J.P. Kurmer, [et al.] // J. Phys. Chem. A. – 1998. – V. 102. – P. 5622-5626.
56. Кулагина, А.С. Нелинейно-оптические свойства квантовых точек CdS/ZnS в матрице из высокомолекулярного поливинилпирролидона / А.С. Кулагина, С.К. Евстропьев, Н.Н. Розанов, [и др.] // ФТП. – 2018. – Т.52. – С. 865-872.
57. Yu, X.-L. Nanometer-sized copper sulfide hollow spheres with strong optical-limiting properties / X.-L. Yu, C.-B. Cao, H.-S. Zhu, [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2007. – V. 17. – P. 1397-1401.
58. Днепровский, В.С. Насыщение поглощения и процессы самовоздействия при резонансном возбуждении основного экситонного перехода в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS / В.С. Днепровский, Е.А. Жуков, М.В. Козлова, [и др.] // ФТТ. – 2010. – Т. 52. – С. 1809-1814.
59. Днепровский, В.С. Нелинейное поглощение и преломление света в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS при резонансном двухфотонном

- возбуждении / В.С. Днепровский, Е.А. Жуков, Д.А. Кабанин, [и др.] // ФТТ. – 2007. – Т. 49. – С. 352-356.
60. Данилов, В.В. Особенности резонансно нелинейного поглощения коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS / В.В. Данилов, А.С. Панфутова, А.И. Хребтов, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 118. – С. 77-81.
61. Fu, Y. Ag₂S quantum dots in the fields of picosecond and femtosecond UV and IR pulses: optical limiting, nonlinear absorption and refraction properties / Y. Fu, R.A. Ganeev, C. Zhao, [et. al] // Appl. Phys. B. – 2019. – V. 125(1).
62. Mir, W.J. Origin of unusual excitonic absorption and emission from colloidal Ag₂S nanocrystals: ultrafast photophysics and solar cell / W.J. Mir, A. Swarnkar, R. Sharma, [et. al] // J. Phys. Chem. Lett. – 2015. – V. 6. – P. 3915-3922.
63. Ganeev, R.A. Harmonic generation in organic dye vapors / R.A. Ganeev, S.R. Kamalov, M.K. Kodirov, [et. al] // Opt. Commun. – 2000. – V. 184. – P. 305-308.
64. Zhang, X. Optimization of dye Q-switched lasers / X. Zhang, S. Zhao, Q. Wang, [et. al] // IEEE J. Quant. Electron. – 1994. – V. 30. – P. 905-908.
65. Baptista, M.S. Effect of BSA binding on photophysical and photochemical properties of triarylmethane dyes / M.S. Baptista, G.L. Indig, // J. Phys. Chem. B. – 1998. – V. 102. – P. 4678-4688.
66. F.P. Schäfer (Ed.), Dye Lasers, Springer-Verlag, Heidelberg, 1990. P 245.
67. Delaire, J.A. Linear and nonlinear optical properties of photochromic molecules and materials / J.A. Delaire, K. Nakatani // Chem. Rev. – 2000. – V. 111, N. 8. – P. 1817-1846
68. Sreedhar, S. An organic dye-polymer (phenol red-poly (vinyl alcohol)) composite architecture towards tunable -optical and -saturable absorption characteristics. / S. Sreedhar, N. Illyaskutty, S. Sreedhanya, [et. al] // J. Appl. Phys. – 2016. – V. 119 – P. 193106.
69. Innes, K.K. Four-wave sum mixing (130–180 nm). in molecular vapors / K.K. Innes, B.P. Stoichef, S.C. Wallace, [et. al] // Appl. Phys. Lett. – 1976. – V. 29. – P. 715.

70. Ashfold, M.N.R. Competition between resonance-enhanced multiphoton ionisation and third-harmonic generation in acetylene vapour. / M.N.R. Ashfold, C.D. Heryet, J.D. Prince // *Chem. Phys. Lett.* – 1986. – V. 131. – P. 291-297.
71. Lukinykh, V.F. Ninth-order nonlinear polarization and vuv generation in Hg vapor pages / V.F. Lukinykh, S.A. Myslivets, A.K. Popov, [et. al] // *Appl. Phys. B.* – 1984. – V. 34. – P. 171–173.
72. Ganeev, R.A. Characterization of nonlinear optical parameters of polymethine dyes / R.A. Ganeev, R.I. Tugushev, A.A. Ishchenko, [et. al] // *Appl. Phys. B.* – 2003. – V. 76. – P. 683-686.
73. Ganeev, R.A. Nonlinear susceptibilities of vapors and solutions of organic dyes. / R.A. Ganeev, A.I. Ryasnyansky, M.K. Kodirov, [et. al] // *Opt. Spectrosc.* – 2001. – V. 91. – P. 878-882.
74. Ishchenko, A.A. Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes. / A.A. Ishchenko // *Russian Chemical Reviews.* – 1991. – V. 60, N.8. – P. 865–884.
75. Zongo, S. Nonlinear optical properties of natural laccaic acid dye studied using Z-scan technique. / S. Zongo, K. Sanusi, J. Britton, [et. al] // *Opt. Mater.* – 2015. – V. 46. – P. 270-275.
76. Agarwal, N.R. Nonlinear optical properties of polyynes: an experimental prediction for carbyne. / N.R. Agarwal, A. Lucotti, M. Tommasini, [et. al] // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V. 120. – P. 11131-11139.
77. Naga Srinivas, N. K. M. Saturable and reverse saturable absorption of Rhodamine B in methanol and water / N. K. M. Naga Srinivas, S.V. Rao, and D.N. Rao // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 2003. – V. 20. – P. 2470-2479.
78. Blau, W. Saturable absorption of dyes excited to the long-wavelength region of the S₀- S₁ absorption band / W. Blau, W. Dankesreiter, A. Penzkofer // *Chemical Physics.* –1984. – V. 85, N. 3. – P. 473-479.
79. Brennetot, R. Investigation of non-linear absorption effects in pulsed-laser thermal lens spectrometry of dye solutions / R. Brennetot, J. Georges // *Spectrochim. Acta. A.* – 1999. – V. 55. – P. 381-395.
80. Berndt, O. Picosecond transient absorption of xanthene dyes / O. Berndt, F. Bandt, I. Eichwurz, H. Stiel // *Acta Phys. Pol. A.* – 1999. – V. 95. – P. 207-220.

81. Giuliano, C.R. Nonlinear absorption of light: optical saturation of electronic transitions in organic molecules with high intensity laser radiation / C.R. Giuliano, L.D. Hess // *IEEE J Quantum Electron.* – 1967. – V. 3. – P. 358-367.
82. Hoffman, R.C. Reverse saturable absorbers: indanthrone and its derivatives / R.C. Hoffman, D.G. McLean, K.A. Stetyick, [et al.] // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1989. – V. 6. – P. 772-777.
83. Severino, D. Influence of negatively charged interfaces on the ground and excited state properties of Methylene Blue / D. Severino, H.C. Junqueira, M. Gugliotti, [et al] // *Photochem. Photobiol.* – 2003. – V. 77. – P. 459–468.
84. Atherton, S.J. Photochemistry of intercalated methylene blue: photoinduced hydrogen atom abstraction from guanine and adenine / S.J. Atherton, A. Hamiman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 1816-1822.
85. Gak, V.Yu. Triplet-excited dye molecules (eosine and methylene blue) quenching by H_2O_2 in aqueous solutions / V.Yu. Gak, V.A. Nadtochenko, J. Kiwi // *J. Photoch. Photobio. A.* – 1998. – V. 116. – P. 57-62.
86. George, M. Z-scan studies and optical limiting of nanosecond laser pulses in neutral red dye / M. George, C.I. Muneera, C.P. Singh, K.S. Bindra, S.M. Oak // *Opt. Laser Technol.* – 2008. – V. 40. – P. 373-378.
87. Koldunov, M.F. Two-parametric scaling law and figures of merit of excited-state absorption of organic dyes / M.F. Koldunov, L.M. Koldunov, // *Opt. Commun.* – 2017. – V. 385. – P. 199-204
88. Sutherland, R.L. *Handbook of Nonlinear Optics* / R. L. Sutherland. – N.Y.: Marcel Dekker, 2003. – 963p.
89. Tutt L.W. A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials / L.W. Tutt, T.F. Boggess // *Progress in Quantum Electronics.* – 1993. – V. 17, N. 4. – P. 299-338.
90. Justus, B. L. Broadband thermal optical limiter. / B. L. Justus, A. L. Huston, A. J. Campillo // *Applied Physics Letters.* – 1993. – V. 63, N. 11. – P. 1483-1485.
91. Chartier, A. Abnormal signals in thermal lens spectrophotometry: Determination of the triplet lifetime of erythrosine / A. Chartier, J. Georges, J.M. Mermet // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy,* – 1990. – V. 46, N. 12.- P. 1737–1742.

92. Brennetot, R. Transient absorption of the probe beam by the erythrosine triplet in pulsed-laser thermal lens spectrometry: the influence of the solvent, oxygen and dye concentration / R. Brennetot, J. Georges // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – V. 289 – P. 19-24.
93. Sheik-Bahae, M. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. / M. Sheik-Bahae [et al.] // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. – 1990. – V. 26, N. 4. – P. 760–769.
94. Samoc, M. Saturable absorption in poly(indenofluorene): a picket-fence polymer / M. Samoc [et al.] // *Optics Letters*. – 1998. – V. 23, N. 16. – P. 1295-1297.
95. Penzkofer, A. Saturable Absorbers with Concentration-Dependent Absorption Recovery Time/ A. Penzkofer // *Appl. Phys. B*. – 1986. – V. 40. – P. 85-93.
96. Wang, Z. Stretched graded-index multimode optical fiber as a saturable absorber for erbium-doped fiber laser mode locking / Z. Wang, D.N. Wang, F. Yang // *Opt. Lett.* – 2018. – V. 43, N. 9. – P. 2078-2081.
97. Tanisali, G. 21 fs Cr:LiSAF laser mode locked with a single-walled carbon nanotube saturable absorber / G. Tanisali, I. Baylam, M. Tascı // *Opt. Lett.* – 2019. – V. 44, N. 19. – P. 4662-4665.
98. Michael, R.R. Nanosecond switching in carbon microparticle suspensions / R.R. Michael, C.M. Lawson, G.W. Euliss, M. Mohebi // *Proc. SPIE 1626*. – 1992. – P. 205.
99. Yin, M. Determination of nonlinear absorption and refraction by single Z-scan method / M. Yin, H.P. Li, S.H. Tang, [et. al] // *Appl. Phys. B*. – 2000. – V. 70. – P. 587-591.
100. Dianov, E. M. Electrostriction mechanism of soliton interaction in optical fibers / E. M. Dianov, A. V. Luchnikov, A. N. Pilipetskii, [et. al] // *Optics Letters*. – 1990. – V. 15, N. 6. – P. 314-316.
101. Kronig, R. de L. On the theory of the dispersion of X-rays / R. de L. Kronig // *J. Opt. Soc. Am.* – 1926. – V. 12. – P. 547-557.
102. Kramers, H.A. La diffusion de la lumiere par les atomes. / H.A. Kramers // *Atti Cong. Intern. Fisica*. – 1927. – V. 2. – P. 545-557.

103. Redmond, R.W. A compilation of singlet oxygen yields from biologically relevant molecules / R.W. Redmond, J.N. Gamlin // *Photochem. Photobiol.* – 1999. – V. 70. – P. 391-475.
104. Er, A.O. Inactivation of bacteria in plasma / A.O. Er, J. Chen, Th.C. Cesario, [et al.] // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2012. – V. 11. – P. 1700-1704.
105. Chen, J. Effect of pH on methylene blue transient states and kinetics and bacteria photoinactivation / J. Chen, Th.C. Cesario, P.M. Rentzepis // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – V. 115. – P. 2702e7.
106. Junqueira, H.C. Modulation of the methylene blue photochemical properties based on the adsorption at the aqueous micelle interfaces / H.C. Junqueira, D. Severino, L.G. Dias, M. Gugliotti, M.S. Baptista. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – V. 4. – P. 2320-2328.
107. Русинов, А.П. Нелинейное поглощение растворов метиленового голубого в присутствии плазмонных наночастиц с различным поверхностным зарядом / А.П. Русинов, М.Г. Кучеренко // *Оптика и спектроскопия.* – 2020. – Т. 9. – С. 1380-1387.
108. Ganeev, R.A. Peculiarities of the nonlinear optical absorption of Methylene blue and Thionine in different solvents / R.A. Ganeev, A.I. Zvyagin, O.V. Ovchinnikov, [et. al.]// *Dyes and Pigments.* – 2018. – V. 149. – P. 236-241.
109. Britton, J. Optical limiting analysis of phthalocyanines in polymer thin films / J. Britton, C. Litwinski, E. Antunes, [et al.] // *J. Macromol. Sci. A.* – 2013. – V. 50. – P. 110-120.
110. Tuhl, A. Reverse saturation absorption spectra and optical limiting properties of chlorinated tetrasubstituted phthalocyanines containing different metals / A. Tuhl, H. Manaa, S. Makhseed // *Opt. Mater.* – 2012. – V. 34. – P. 1869-1877.
111. Gautam, P. Optical limiting performance of meso-tetraferrocenylporphyrin and its metal derivatives / P. Gautam, B. Dhokale, V. Shukla, [et al.] // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2012. – V. 239. – P. 24-27.
112. Shirk, J.S. Effect of axial substitution on the optical limiting properties of indium phthalocyanines / J.S. Shirk, R.G.S. Pong, S.R. Flom, [et a.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104. – P. 1438-1449.

113. Alivisatos, A. P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals / A. P. Alivisatos // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – V. 100, N. 31. – P. 13226-13239.
114. Wang, Y. Nanometer-sized semiconductor clusters—materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties / Y. Wang, N. Herron // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – P. 525-532.
115. Bang, J. Enhanced and stable green emission of ZnO nanoparticles by surface segregation of Mg / J. Bang, H. Yang, P.H. Holloway // *Nanotechnology*. – 2006. – V. 17. – P. 973-978.
116. Veamatahau, A. Origin of surface trap states in CdS quantum dots: relationship between size dependent photoluminescence and sulfur vacancy trap states / A. Veamatahau, B. Jiang, T. Seifert, [et. al] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17, N. 4. – P. 2850-2858.
117. Kucur, E. Determination of defect states in semiconductor nanocrystals by cyclic voltammetry / E. Kucur, W. Bucking, R. Giernoth, [et. al]. // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – V. 109. – P. 20355-20360.
118. Hu, M.Z. Semiconductor nanocrystal quantum dot synthesis approaches towards large-scale industrial production for energy applications / M.Z. Hu, T. Zhu // *Nanoscale Res. Lett.* – 2015. – V. 10. – P. 469(15).
119. Ovchinnikov, O.V. The size dependence recombination luminescence of hydrophilic colloidal CdS quantum dots in gelatin / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, N.V. Korolev, [et. al] // *J. Lumin.* – 2016. – V. 179. – P. 413-419.
120. Petryayeva, E. Quantum dots in bioanalysis: a review of applications across various platforms for fluorescence spectroscopy and imaging / E. Petryayeva, W. Russ Algar, I.L. Medintz // *Appl. Spectrosc.* – 2013. – V. 67. – P. 215-252.
121. Bakhsh, A. Size dependent photoluminescence properties of CdZnS nanostructures / A. Bakhsh, I.H. Gul, A. Maqsood, [et. al] // *J. Lumin.* – 2016. – V. 179. – P. 574-580.
122. Lesnyak, V. Colloidal semiconductor nanocrystals: the aqueous approach / V. Lesnyak, N. Goponik, A. Eychmuller // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 2905-2929.

123. Gui, R. Recent advances in synthetic methods and applications of colloidal silver chalcogenide quantum dots / R. Gui, H. Jin, Z. Wang, [et. al] // *Coord. Chem. Rev.* – 2015. – V. 296. – P. 91-124.
124. Sadovnikov, S.I. Facile synthesis of Ag₂S nanoparticles functionalized by carbon-containing citrate shell / S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, E. Yu, Gerasimov, [et. al] // *Chem. Phys. Lett.* – 2015. – V. 642. – P. 17-21.
125. Gerdova, I. Third-order non-linear spectroscopy of CdSe and CdSe/ZnS core shell quantum dots / I. Gerdova, A. Hache // *Opt. Commun.* – 2005. – V. 246. – P. 205-212.
126. Sadovnikov, S.I. Nanocrystalline silver sulfide Ag₂S / S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2015. – V. 41. – P. 7-19.
127. Brelle, M.C. Synthesis and ultrafast study of cysteine- and glutathione-capped Ag₂S semiconductor colloidal nanoparticles / M.C. Brelle, J.Z. Zhang, L. Nguyen, [et. al] // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – V. 103. – P. 10194-10201.
128. Perepelitsa, A.S. Thermostimulated luminescence of colloidal Ag₂S quantum dots, / A.S. Perepelitsa, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, [et. al] // *J. Lumin.* – 2018. – V. 198. – P. 357-363.
129. Перепелица, А.С. Оптические свойства локализованных состояний в коллоидных квантовых точках сульфидов кадмия и серебра: автореферат дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / А.С. Перепелица; Воронеж. гос. ун-т. – Воронеж, 2017. – 19 с.
130. Zhang, Y. Near-infrared-emitting colloidal Ag₂S quantum dots excited by an 808 nm diode laser / Y. Zhang, J. Xia, C. Li, [et. al] // *J. Mater. Sci.* – 2017. – V. 52, N. 16. – P. 9424-9429.
131. Zhang, Y. Near-infraredemitting colloidal Ag₂S quantum dots exhibiting upconversion luminescence / Y. Zhang, D. Jiang, W. Yang, [et. al] // *Super. Lattices Microstruct.* – 2017. – V. 102. – P. 512-516.
132. Tang, R. Tunable ultras-small visible-to-extended near-infrared emitting silver sulfide quantum dots for integrin-targeted cancer imaging / R. Tang, J. Xue, B. Xu, [et. al] // *ACS Nano.* – 2015. – V. 9, N. 1. – P. 220-230.

133. Li, Z. Nonlinear absorption and scattering properties of copper sulfide nanocrystals / Z. Li, X. Qian, Z. Xiao, T.-H. Wei, Y. Song // *Chem. Phys. Letters.* – 2014. – V. 612. – P. 219-222.
134. Fridberg, S.R. Nonlinear optical glasses for ultrafast optical switches / S.R. Fridberg, P.W. Smith // *IEEE Journal of Quantum Electronics.* – 1987. – V. 23, N. 12. – P. 2089-2094.
135. Xiong, Y. Nonlinear optical response of inorganic metal cluster $\text{MoCu}_3\text{Se}_4(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ solution / Y. Xiong [et al] // *Applied Physics A.* – 2000. – V. 70, N. 1. – P. 85-88.
136. Swartzlander, G.A. Continuous-wave self-deflection effect in sodium vapor / G.A. Swartzlander, H. Yin, A.E. Kaplan // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1989. – V. 6. – P. 1317-1325.
137. Chapple, P.B. Single-beam Z-scan: measurement techniques and analysis / P.B. Chapple, J. Staromlynska, J.A. Hermann, [et. al] // *J. Nonlin. Opt. Phys. Mat.* – 1997. – V. 6. – P. 251-293.
138. Yin, M. Determination of nonlinear absorption and refraction by single Z-scan method / M. Yin, H.P. Li, S.H. Tang, [et. al] // *Appl. Phys. B.* – 2000. – V. 70. – P. 587-591.
139. Kondratenko, T.S. Luminescence and nonlinear optical properties of colloidal Ag_2S quantum dots / T.S. Kondratenko, A.I. Zvyagin, M.S. Smirnov, [et. al.] // *Journal of Luminescence.* – 2019. – V. 208. – P. 193-200.
140. Кондратенко, Т.С. Нелинейное поглощение и рефракция в коллоидных квантовых точках Ag_2S / Т.С. Кондратенко, А.И. Звягин, А.С. Перепелица, [и др.] // VIII Международная конференция по фотонике и информационной оптике: сб. тр. Москва, 23-25 января 2019 г. – Москва – С. 441-442.
141. Кондратенко, Т.С. Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства коллоидных квантовых точек Ag_2S , пассивированных тиогликолиевой кислотой / Т.С. Кондратенко, А.И. Звягин, М.С. Смирнов, [и др.] // X Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики – 2018»: сб. тр. Санкт-Петербург, 15-19 октября 2018. – Санкт-Петербург. – С. 309-311.
142. Кондратенко, Т.С. Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства коллоидных квантовых точек Ag_2S , пассивированных тиогликолиевой

- кислотой / Т.С. Кондратенко, А.И. Звягин, М.С. Смирнов, [и др.] // «Современные проблемы физики» : сб. науч. тр. междунар. школа-конф. молодых ученых и специалистов, Минск, 13-15 июня 2018. – Минск. – С. 120-124.
143. Zhang, Y. Controlled Synthesis of Ag₂S Quantum Dots and Experimental Determination of the Exciton Bohr Radius / Y. Zhang, Y. Liu, C. Li, [et. al.] // J. Phys. Chem. C. – 2014. – V. 118. – P. 4918-4923.
144. Lin, S. Theoretical and experimental investigation of the electronic structure and quantum confinement of wet-chemistry synthesized Ag₂S nanocrystals / S. Lin, Y. Feng, X. Wen, [et. al.] // J. Phys. Chem. C. – 2015. – V. 119, № 1. – P. 867-872.
145. Кондратенко, Т.С. Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов квантовых точек Ag₂S с молекулами тиазиновых красителей / Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, А.И. Звягин, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 124, №5. – P. 673-680.
146. Kondratenko, T.S. Nonlinear optical properties of hybrid associates of Ag₂S quantum dots with erythrosine molecules / T.S. Kondratenko, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, A.I. Zvyagin, [et. al.] // Optik. – 2020. – V. 200. – P. 193391(7).
147. Zvyagin, A.I. Enhancement of nonlinear optical response of methylene blue and azure a during association with colloidal CdS quantum dots / A.I. Zvyagin, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov // Optik. – 2020. – V. 218. – P. 165122(6).
148. Звягин, А.И. Изменение нелинейно-оптического отклика молекул Азур А при ассоциации с коллоидными квантовыми точками Zn_{0,5}Cd_{0,5}S / А.И. Звягин, А.С. Перепелица, М.С. Смирнов, [и др.] Оптика спектроскопия конденсированных сред: материалы XXV Междунар. науч. конф. Краснодар. 22-28 сентября 2019. – Краснодар. С. 191-194.
149. Звягин, А.И. Нелинейно-оптические свойства ассоциатов коллоидных квантовых точек Zn_{0,5}Cd_{0,5}S и молекул Азура А / А.И. Звягин, А.С. Перепелица, М.С. Смирнов, [и др.] VIII Международная конференция по фотонике и информационной оптике: сб. тр. Москва, 23-25 января 2019 г. – Москва – С. 75-76.
150. Звягин, А.И. Нелинейные оптические свойства ассоциатов коллоидных квантовых точек Zn_{0,5}Cd_{0,5}S и молекул тиазиновых красителей / А.И. Звягин,

- А.С. Перепелица, М.С. Смирнов, [и др.] // Оптика спектроскопия конденсированных сред: материалы XXIV Междунар. науч. конф. Краснодар. 16-22 сентября 2018. – Краснодар. С. 87-90.
151. Nicotra, V.E. Spectroscopic characterization of thionine species in different media / V.E. Nicotra [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2008. – V. 76, N. 2. – P. 315-318.
152. Lai, W.C. Formation of H aggregates of thionine dye in water / W.C. Lai, N.S. Dixit, R.A. Mackay // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1984. – V. 88, N. 22. – P. 5364-5368.
153. Slavnova, T.D. J-Aggregation of Anionic Ethyl meso-Thiacarbocyanine Dyes Induced by Binding to Proteins / T.D. Slavnova, H. Gorner, A.K. Chibisov // *J. Phys. Chem. B*. – 2007. – V. 111, № 33. – P. 10023-10031.
154. Теренин, А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений / А.Н. Теренин. - Л.: Наука, 1967. - 616 с.
155. Bowers, P.G. Triplet state quantum yields for some aromatic hydrocarbons and xanthene dyes in dilute solution / P.G. Bowers, G. Porter // *Proceeding of the Royal Society A*. – 1967. – V. 299, N. 1458. – P. 348-353.
156. Pitre, S.P. Library of cationic organic dyes for visible-light-driven photoredox transformations. / S.P. Pitre, Ch.D. McTiernan, J.C. Scaiano. // *ACS Omega*. – 2016 – V. 1. – P. 66-76.
157. Dean, J.C. Methylene blue exciton states steer nonradiative relaxation: ultrafast spectroscopy of methylene blue dimer / J.C. Dean, D.G. Oblinsky, Sh. Rafiq, [et. al] // *J. Phys. Chem. B*. – 2016. – V. 120. – P. 440-454.
158. Ganeev, R.A. Nonlinear absorption of some thiazine, xanthene, and carbocyanine dyes / R.A. Ganeev, G.S. Boltaev, A.I. Zvyagin, [et. al.] // *Optik*. – 2018. – V. 157. – P. 113-124.
159. Звягин, А.И. Нелинейные абсорбционные свойства водных растворов красителей / А.И. Звягин, Т.С. Кондратенко, А.С. Перепелица, [и др.] XXIX симпозиум «Современная химическая физика – 2017»: сб. тр. Туапсе 17-28 сентября 2017. – Туапсе. – С. 169.
160. Zhang, X.-F. Photophysical behavior of lipophilic xanthene dyes without the involvement of photoinduced electron transfer mechanism / X.-F. Zhang, Q. Liu, H.

- Wang, [et. al] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2008. – V. 200. – P. 307-313.
161. Bergmann K. A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer and complexes with montmorillonite /K. Bergmann, C.T. O'Konski //J. Phys. Chem. – 1963. – V. 67. – P. 2169-2177.
162. Rabinowitch, E. Polymerization of dyestuffs in solution; thionine and methylene blue /E. Rabinowitch, L.F. Epstein//J. Am. Chem. Soc.– 1941. – V.63. – P. 69–78.
163. Tafulo, P.A.R. On the “concentration-driven” methylene blue dimerization / P.A.R. Tafulo, R.B. Queirós, G. González-Aguilar // Spectrochimica Acta Part A. – 2009. – V. 73. – P. 295-300.
164. Lewis, G.N. Dimeric and Other forms of MB: Absorption and Fluorescence of the Pure Monomer /G.N.Lewis [etc.] // J. Am. Chem. Soc. – 1943.– V.65. – P.1150-1154.
165. Braswell, E. Evidence for Trimerization in Aqueous Solutions of Methylene Blue / E. Braswell //J. Phys. Chem. – 1968. – V.72.– P.2477- 2483.
166. Epstein, L.F. A Spectrophotometric Study of Thionine / L. F. Epstein et all // J. Opt. Soc. Am. - 1941. – V.31. – P.77.
167. Eipper, H. Thionine triplet relaxation in pyridine: a completely time-resolved forster cycle / H. Eipper, M. H. Abdel-Kader, H. E. A. Kramer // J. Photochem. – 1985. – V. 28. – P. 433-441.
168. Chen, C. A facile metod to prepare noncovalent functionalized graphene solution with thionine / C. Chen, W. Zhai, D. Lu, H. Zhang, W. Zheng // Materials Research Bulletin. – 2011. – V.46. – P. 583-587.
169. Viswanathan, K. Photophysical properties of thionine and phenosafranine dyes covalently bound to macromolecules. / K. Viswanathan, P. Natarajan // J. Photochem. Photobiol. A. – 1996. – V. 95. – P. 245–253.
170. Колдунов, Л.М. Наведенное поглощение лазерного излучения соединениями фталоцианинового ряда в композите нанопористое стекло-полимер: автореферат дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.21 / Л.М. Колдунов; Москва, 2017. – 20 с.

171. Qu, S. Enhanced optical limiting properties in a novel met-allophthalocyanine complex $(C_{12}H_{25}O)_8PcPb$ / S. Qu, Y. Chen, Y. Wang, [et. al] // *Mat. Lett.* – 2001. – V. 51. – P. 534 – 538.
172. Patrick, B. Photoelectrochemistry in semiconductor particulate systems. 17. Photosensitization of large-bandgap semiconductors: charge injection from triplet excited thionine into zinc oxide colloids. / B. Patrick, P.V. Kamat // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96. – P. 1423–1428.
173. Kanemitsu, Y. Temperature dependence of free-exciton luminescence in cubic CdS films / Y. Kanemitsu, T. Nagai, Y. Yamada, [et. al] // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 82. – P. 388-390.
174. Smyntyna, V. Photoactivation of luminescence in CdS nanocrystals / V. Smyntyna, B. Semenenko, V. Skobeeva, [et. al] // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2014. – V. 5. – P. 355–359.
175. Органо-неорганические наноструктуры для люминесцентной индикации в ближней ИК-области / Т.С. Кондратенко, О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, М.С. Смирнов // *Письма в ЖЭТФ*, 2016, том 42, вып. 7 С 59-64.
176. Vengrenovich, R.D. Ostwald ripening under conditions of mixed-type diffusion / R.D. Vengrenovich, A.V. Moskalyuk, S.V. Yarema // *Phys. Sol. State.* – 2007. – V. 49. – P. 11–17.
177. Smirnov, M.S. Femtosecond dynamics of photoexcitation in hybrid systems of CdS quantum dots with methylene blue / M.S. Smirnov, O.V. Bugarov, S.A. Tikhomirov, [et. al.] // *Physica E.* – 2020. – V. 118. – P. 113898(7).
178. Lin, S. Theoretical and experimental investigation of the electronic structure and quantum confinement of wet-chemistry synthesized Ag_2S nanocrystals / S. Lin, Y. Feng, X. Wen, [et. al] // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119. – P. 867-872.
179. Ovchinnikov, O.V. Sensitization of photoprocesses in colloidal Ag_2S quantum dots by dye molecules / O.V. Ovchinnikov, T.S. Kondratenko, I.G. Grevtseva, [et. al.] // *Journal of Nanophotonics*, – 2016. – V. 10. – P. 033505(12).
180. Michaelis, L. Metachromasy of basic dyestuffs / L. Michaelis, S. Granick // *J. Am. Chem. Soc.* – 1945. – V. 67. – P. 1212–1219.

181. Cenens, J. Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension / J. Cenens, R.A. Schoonheydt, // *Clays. Clay. Miner.* – 1988. – V. 36. – P. 214–224.
182. Hestand, N.J. Expanded theory of H- and J-molecular aggregates: The effects of vibronic coupling and intermolecular charge transfer / N.J. Hestand, F.C. Spano // *Chem. Rev.* – 2018. – V. 118. – P. 7069-7163.
183. Ye, L.-H. Accurate ionization potential of semiconductors from efficient density functional calculations /L.-H. Ye // *Phys. Rev. B*, – 2016. – V. 94 – P. 035113(6).
184. Hirakawa, K. Phenothiazine dyes photosensitize protein damage through electron transfer and singlet oxygen generation / K. Hirakawa, T. Ishikawa // *Dyes and Pigments.* – 2017. – V. 142. – P. 183–188.
185. Paul, P. Exploring the interaction of phenothiazinium dyes methylene blue, new methylene blue, azure A and azure B with tRNAPhe: spectroscopic, thermodynamic, voltammetric and molecular modeling approach / P. Paul, S.S. Mati, S.C. Bhattacharya, [et. al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – V. 19. – P. 6636–6653.
186. Dean, J.C. Methylene blue exciton states steer nonradiative relaxation: ultrafast spectroscopy of methylene blue dimer / J.C. Dean, D.G. Oblinsky, S. Rafiq, [et.al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2016. – V. 120. – P. 440–454.